Série VIII. — Tome VII. N° 10. Octobre 1946.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES SYSTÈMES A GRAND NOMBRE DE PARAMÈTRES. I.

Par Paul RENAUD,
Maître de Recherches.

Sommaire. — On montre l'impossibilité d'étudier avec précision les systèmes à grand nombre de paramètres. Pour parcourir un domaine à six paramètres pour chacun desquels on envisage dix cas, il faut réaliser un million d'expériences. Une étude de première approximation est cependant possible si l'on sacrifie la précision des mesures. Une organisation rationnelle du travail permet à un seul travailleur plusieurs milliers d'expériences par jour. Bien choisies, elles jalonnent l'espace paramétrique à étudier et permettent de choisir le domaine de l'espace de configuration du système où il convient de préciser les données et d'enregistrer avec précision les résultats.

Deux exemples d'utilisation sont donnés qui ont servi à mettre au point la méthode : 1° Étude des figures obtenues en attaquant des surfaces sensibles par des gaz en mouvement; 2° Recherche des conditions favorables à la production des diagrammes de cristal tournant, par réflexion d'électrons monocinétiques sur un cristal unique de métal poli.

Cette méthode, destinée à orienter la recherche des « tours de main » qui jouent un si grand rôle dans toutes les réalisations, peut être encore perfectionnée par la détermination des paramètres principaux.

Théorie. — Considérons un système physique constitué par un certain nombre de dissymétries D_1, D_2, D_3, ... Chacune d'elles dépend d'un certain nombre de fonctions arbitraires qui définissent leur nature géométrique et de paramètres chimiques, qui définissent leur nature chimique. Nous conviendrons de laisser fixe la plus grande partie de ces diverses fonctions dont la connaissance permet de reconstruire le système et nous nous contenterons de faire varier quelques-uns des plus simples paramètres numériques dont dépend le système. Nous étudierons la variation d'une ou plusieurs grandeurs fournies par le système lorsque ces paramètres varient.

Si le nombre de ces paramètres est supérieur à 5, nous dirons que le système est polyparamétré. Soient x_1, x_2, ..., x_n ces paramètres.

L'étude bien connue des systèmes chimiques a montré que très rapidement, lorsque le nombre des paramètres croît, il se présente des difficultés de représentation. L'espace de configuration est un hyperespace. Il ne peut être représenté que par une série de coupes à trois dimensions. Si on limite à 10 le nombre des valeurs envisagées pour un paramètre supplémentaire, il faut 10 solides pour représenter le système. Chaque nouveau paramètre multiplie par 10 le nombre des solides nécessaires à la représentation.

Dans le cas où des intérêts chimiques puissants nous y pousseraient, on pourrait même ajouter un paramètre supplémentaire et déterminer 100 coupes différentes, correspondant à 10 valeurs différentes pour les deux paramètres supplémentaires. En admettant que la détermination de chaque solide demande, en moyenne, un an de travail, il faudrait mettre à l'œuvre 100 collaborateurs qualifiés, pour accomplir la besogne en un an.

Les études de diagrammes binaires et ternaires relatives à la formation des sels à partir des solutions ou à la détermination des points de fusion des mélanges ont montré que le nombre de 10 valeurs distinctes, pour un paramètre concentration, est souvent insuffisant. Il ne peut même pas toujours suffire à prouver qu'il est nécessaire de multiplier

le nombre des cas envisagés. C'est ainsi que l'on connaît des systèmes chimiques ternaires pour lesquels la surface de précipitation d'une phase donnée est inférieure à 1/100e de la surface totale. Elle peut donc échapper au cours d'une étude où l'on divise par 10 les domaines de variation de chacun des deux paramètres. Le cas est cependant assez rare pour qu'on puisse le sacrifier en se contentant de dix cas par paramètre. Dans l'étude des points de fusion, ce nombre suffit, non pour tracer toujours les courbes, mais pour montrer s'il convient de multiplier les renseignements.

La détermination d'une surface est nécessaire, quand on détermine une des grandeurs observées, soit O_1, comme fonction de deux paramètres x_1, x_2. D'après la convention précédente, si l'on fait varier deux autres paramètres $O_1 = f(x_1, x_2, x_3, x_4)$, il sera nécessaire de construire 100 surfaces. Il est donc impossible d'admettre que l'on puisse étudier finement des systèmes à cinq paramètres, sans négliger certains d'entre eux ou sans les ramener à un nombre moindre de paramètres réels. L'étude expérimentale des systèmes à grand nombre de paramètres reviendra à la détermination des négligences méthodiques qui doivent être faites, au cours de cette étude, afin de parcourir l'espace de configuration envisagé, en sacrifiant au minimum la qualité et la densité des renseignements obtenus.

Si, au lieu d'un système à quatre paramètres, on envisage un système à six paramètres et que l'on désire donner à chacun d'eux dix valeurs différentes, pour étudier expérimentalement une seule grandeur variable, on constate la nécessité de réaliser 10^6 expériences, avec la nécessité, pour chacune d'elles, de déterminer sept valeurs : six pour les x des causes et au moins une pour les O_1 qui définissent les effets. Soient au moins 7 millions de déterminations.

Une pareille tâche dans laquelle on ne procéderait pas à des simplifications méthodiques ne se justifierait que dans quelques cas exceptionnels, présentant, pour l'économie, une importance particulière. Cependant, dans bien des cas, il est intéressant de faire jouer un grand nombre de paramètres pour utiliser toutes les possibilités que fournit une expérience afin de trouver un « tour de main » intéressant. C'est pourquoi, étant donnée l'impossibilité d'utiliser la méthode directe, il convient de rechercher tous les moyens capables de réduire le travail, tout en sauvegardant l'essentiel des résultats. C'est le but que nous cherchons à atteindre ici.

Le nombre considérable des déterminations à faire nous indique qu'il s'agit de réaliser une véritable course « contre la montre ». On songera, d'abord, à tout sacrifier pour obtenir la rapidité maxima. Pour cela, au lieu de fignoler les mesures, on se contentera d'une précision grossière, de l'ordre de 10 pour 100 qui permet des repérages presque instantanés. La position adoptée pour les variables ultimes, c'est-à-dire que l'on détermine en dernier et qui sont à variation rapide, pourra ainsi être reconnue d'un coup d'œil. Il importera relativement peu de confondre deux valeurs d'une même variable x_1 qui soient séparées par 10 pour 100 du champ considéré, pourvu que dix valeurs distinctes, dix cellules soient envisagées dans le champ de variation de cette variable. Pour obtenir ce résultat, les données géométriques seront rapportées de préférence à des déplacements grossiers tels, par exemple, que des spots sans finesse présentant un grand déplacement, dont la détermination est instantanée. Si le spot dépend de deux paramètres, même grossièrement, ce seront deux lectures qui seront faites d'un seul coup d'œil.

Les paramètres chimiques seront déterminés par des synthèses grossières, de préférence aux analyses, qui demandent généralement plus de temps. Cependant, lorsque celles-ci s'obtiennent par un simple repérage d'un aréomètre par exemple, elles ne doivent pas être rejetées *a priori*.

D'une manière générale, on peut considérer que la rapidité d'une méthode prime alors toutes ses autres qualités, car il est exceptionnel qu'une méthode ne permette pas de discerner 10 cellules, 10 positions différentes pour une variable.

Les méthodes pratiques étant fixées, pour les diverses variables $x_1, \ldots, x_6$ et pour les grandeurs $O_1, \ldots$, on classera les variables $x_1, \ldots, x_n$ par ordre de commodité de variation et de détermination. On s'efforcera de déterminer, en premier, celle qui est la plus longue à déterminer, soit x_1, on pourra alors la laisser fixe pendant les variations des autres. Il y aura ainsi à faire 10 mesures un peu longues. Soit t_1, la durée supposée constante de sa détermination. La durée à sacrifier pour cette détermination sera égale à $10\,t_1$. Il faudra alors déterminer x_2 pour laquelle la durée de détermination est t_2. Pour chaque valeur de x_1, il faudra dix déterminations de x_2, soit une durée totale $10^2\,t_2$. De la même façon, si le temps consacré à déterminer x_3 a une valeur constante t_3, il faudra consacrer à sa détermination une durée égale à $10^3\,t_3$. Au total, le temps nécessaire à la détermination des variables sera égal à

$$t_x = 10\,t_1 + 10^2\,t_2 + 10^3\,t_3 + \ldots + 10^n\,t_n.$$

On voit donc que, pour les deux ou trois premières variables, on peut n'être pas trop exigeant sur l'instantanéité de la mise en place et de la détermination de la variable considérée. On peut s'offrir le luxe de sacrifier quelques minutes et même quelques heures à ces mises en place et à ces lectures tandis, qu'au contraire, un intérêt primordial exige la réduction au maximum des durées telles que t_n, $t_{n-1}, \ldots$

De la même façon, il convient de réduire le plus

possible la durée des mesures qui correspondent aux grandeurs observées O_1, O_2, O_3. Soient, en effet, θ_1, θ_2, θ_3 la durée de leur détermination, le temps t_0, utilisé pour les déterminer toutes, sera

$$t_0 = 10^n(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3).$$

Par conséquent, la durée totale t des opérations nécessaires sera donnée par la forme

$$t = 10^n(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + t_n) + 10^{n-1}t_{n-1} + \ldots + 10^3 t_3 + 10^2 t_2 + 10 t_1.$$

Cette formule montre que les valeurs t_1, t_2 et même t_3 peuvent être relativement grandes tandis, qu'au contraire, des valeurs importantes de θ_1, θ_2, θ_3, t_n sont prohibitives, car elles entraînent la mise en œuvre de moyens de travail considérables. A tout prix, lorsque n est grand, il faut réduire θ_1, θ_2, θ_3 et t_n, t_{n-1}, ...

Accroissement du nombre des paramètres. — Plutôt que de renoncer à faire varier un facteur qui peut avoir de l'action, on peut préférer diminuer la densité des points qui jalonnent l'espace que l'on étudie. Cette méthode enlève une grande sécurité dans l'affirmation des résultats, mais elle élargit le champ des possibilités et risque, par conséquent, de fournir au chercheur de nouveaux moyens d'action.

Un examen sommaire des diagrammes ternaires de solubilité ou de fusion montrera l'imprudence de ce procédé. Cependant, la connaissance de systèmes analogues à ceux que l'on veut étudier, ou parfois des considérations théoriques, peuvent permettre de considérer des paramètres d'influence faible pour lesquels on peut se contenter de discerner deux ou trois cas seulement dans l'intervalle considéré. L'existence de ces paramètres (par exemple la variation de température pour certains diagrammes de solubilité) permet de réduire le travail pour un système donné ou bien, ce qui est beaucoup plus utile, d'augmenter le nombre des paramètres envisagés pour un même système.

En général, lorsque c'est possible, il est plus fécond d'augmenter le nombre des paramètres envisagés avec peu de cas, deux ou trois par exemple, que de diminuer le nombre des paramètres, en vue d'augmenter la densité des points dans l'espace de représentation. Cette dernière technique est cependant indispensable quand les résultats obtenus semblent incohérents.

Considérons, en effet, un système dans lequel les O_1, O_2, O_3 dépendent, dans de grandes proportions, de x_1, x_2, x_3 et dans de faibles proportions de x_4, x_5, x_6, j'entends par là que les variations de O_1, O_2, O_3 seront de l'ordre de 10 pour 100 de leur champ total pour une variation des trois paramètres x_4, x_5, x_6, tandis qu'elles seront de 100 pour 100 pour les variations de x_1, x_2, x_3. On devra considérer que le groupe des x_1, x_2, x_3 constitue celui des paramètres fondamentaux, tandis que les x_4, x_5, x_6 sont des paramètres accessoires. Il y aura intérêt à discerner expérimentalement les uns des autres. Des variations faibles de x_4, x_5, x_6 entraînant peu de variation sur les O_1, il sera commode, en général, de les maintenir fixes, tandis que varieront x_1, x_2, x_3. Puis on pourra, le plus souvent, les considérer comme des paramètres à peu de cas, quitte à le vérifier pour un seul groupe de valeurs de x_1, x_2, x_3. On fera ainsi tomber de trois unités la valeur de n lorsque la variation des O_1, O_2, O_3 sera monotone pour les variations des x_4, x_5, x_6.

Les paramètres x_1, x_2, x_3 peuvent produire par leur variation de grandes variations de O_1, O_2, O_3 et, cependant, il est encore possible de diminuer, pour certains de ces paramètres, le nombre de cas à envisager, quand les deux variations correspondantes sont monotones et varient toujours dans le même sens.

C'est seulement lorsque apparaissent des covariations non monotones dont les courbes représentatives forment des montages russes que l'étude expérimentale doit être serrée et que les paramètres correspondants doivent comporter dix cas et quelquefois plus. L'expérience montre que l'on a affaire à ce cas lorsque les résultats obtenus semblent incohérents. C'est ainsi que les premiers auteurs qui ont travaillé à la détermination des courbes de fusion ont constaté l'incohérence des courbes simples. L'incohérence des résultats expérimentaux doit être considérée dans ces études comme décelant l'existence d'un paramètre important que le chercheur a intérêt à repérer et dont la connaissance peut réduire le nombre des paramètres du système et fournir le principal moyen d'action sur le système considéré. Nous en avons rencontré un exemple dans l'étude des figures d'attaque des solides par les gaz.

Une variation rapide de tous les paramètres imaginables et raisonnables nous fournit toujours des résultats incohérents jusqu'au moment où la fixation d'une grandeur, négligée jusque-là et considérée sans importance, entraîna le déterminisme de l'expérience. Sa fixation déterminait le phénomène et sa variation entraînait celle du phénomène dont elle permettait de régler la grandeur, quelles que soient les valeurs de tous les autres paramètres.

Dans ces cas d'incohérence des résultats, il convient de rechercher les causes, c'est-à-dire les paramètres efficaces, non dans le domaine des paramètres à faible variation, fixés pratiquement par l'expérience, c'est une faute que nous avons faite, M. Costeanu et moi, pour les figures d'attaque, parce que nous n'avions pas encore réfléchi à la question. C'est du côté des paramètres mal fixés dans l'expérience et qui, par leur nature même, peuvent varier dans des

proportions importantes, quand on passe d'une expérience à l'autre que l'on doit logiquement chercher en cas d'incohérence.

Cette considération, si elle avait été appliquée dans ce cas, nous aurait conduits beaucoup plus rapidement au but, mais le fait qu'elle n'a pas été appliquée nous en montre l'importance car elle n'est nullement évidente. C'est ainsi que Mlle Choucroun, pour stabiliser une réaction photochimique à résultats incohérents, chercha longtemps à stabiliser tous les paramètres du système, sans parvenir à des résultats cohérents, jusqu'au moment où elle stabilisa le pH de la solution en tamponnant. Les résultats furent alors parfaitement constants bien qu'à l'époque et peut-être encore aujourd'hui, l'action du pH dans les réactions photochimiques soit assez mal connue et qu'elle ait été inattendue. On peut donc dire que la première des déterminations dans l'étude d'un système mal connu doit être la détermination qualitative des paramètres principaux. Cette étude qualitative est achevée quand on est parvenu à réaliser la cohérence des résultats. On pourrait considérer cette affirmation comme une évidence et, par suite, sans intérêt. Il n'en est rien, elle est, au contraire, fondamentale. On peut en effet citer le cas de grands physiciens qui, devant des phénomènes incohérents, se sont contentés d'abandonner leur étude plutôt que de rechercher les paramètres principaux. On en a vu d'autres se consacrer à l'étude de la variation d'un phénomène en fonction d'une grandeur, alors que d'autres paramètres, non déterminés agissaient simultanément. Enfin, nombreuses sont les mesures, dont la cohérence, pour un même auteur, sont bien supérieures à celles obtenues d'un auteur à l'autre. Ceci prouve que des paramètres fondamentaux ont été négligés dans la définition du phénomène.

Il n'est guère utile d'insister sur l'importance, dans la recherche, de l'analyse paramétrique, qui permet, seule, de définir les phénomènes avec précision. Toutes les considérations, qui peuvent la guider, doivent donc être soigneusement recueillies et classées, pour lui donner son maximum d'efficacité. Négligée jusqu'ici et ramenée au niveau de trucs de laboratoire, tout au plus d'habileté manuelle, par les rares chercheurs qui la pratiquent, elle doit être considérée, au contraire, comme la clé des domaines nouveaux, qu'il convient d'étudier, au lieu de s'en écarter, comme le font la majorité des chercheurs. C'est pourquoi nous insistons sur les trois indications essentielles qui peuvent la guider :

1° Le cas de mesures incohérentes, relève de l'analyse paramétrique.

2° La recherche des paramètres qui conditionnent l'incohérence doit se faire parmi les paramètres, mal définis au cours des expériences préparatoires et, qui, de ce fait, ont pu subir des variations importantes, en cours d'expériences.

3° C'est seulement la constance des résultats, dans des conditions déterminées, et la cohérence, lorsque ces conditions varient, qui prouvent que l'analyse paramétrique est terminée.

On peut se rendre compte de l'importance de cette analyse paramétrique, en examinant un système complexe aujourd'hui connu, dans lequel on supposera que l'on a négligé un paramètre essentiel. Si, par exemple, on exprime le point de fusion d'un mélange, sans tenir compte de sa composition exacte, on obtient, le plus souvent, des résultats incohérents.

Lorsque de nombreux paramètres $x_1, \ldots, x_n$ interviennent, c'est-à-dire que l'on n'a pas réussi à déterminer les fonctions $O_1 = f(x_1, \ldots, x_n)$, $O_2 = g(x_2, \ldots, x_n)$, $O_3 = h(x_1, \ldots, x_n)$ qui suffisent à faire varier O_1, O_2, O_3, et qui sont au nombre de trois seulement nous avons vu qu'il y a intérêt, le plus souvent et quand on le peut sans incohérence, à diminuer la densité des points utilisés et à multiplier le nombre n des dimensions de l'espace de configuration envisagé. Il semble que la méthode la plus rationnelle consiste à faire varier à fond un facteur ou deux et de chercher à faire varier cette étude au moyen de la notion de continuité. Le postulat de continuité parfaitement arbitraire, mais souvent vérifié permet, en effet, de postuler les résultats des expériences qui sont hors de nos possibilités, par des interpolations plus ou moins hardies, que des sondages doivent d'ailleurs contrôler.

On peut considérer que, pour un projet de déterminations, c'est la durée totale T des expériences qui est la donnée fondamentale et non le nombre n. On dispose, par exemple, de p mois de travail de r travailleurs. Il s'agit de distribuer les expériences de façon à obtenir le maximum de renseignements utiles, dans ce laps de temps T. Si, au lieu d'adopter le nombre dix comme nombre des cas à considérer, on peut diminuer, pour certains paramètres, le nombre de cas à envisager, la formule précédente sera modifiée et l'on pourra augmenter le nombre n en diminuant la densité des mesures dans le domaine. Désignons par a_1, a_2, a_3, ... le nombre des cas, adoptés successivement pour les mesures de durée t_1, t_2, ..., la formule deviendra

$$T = a_1 a_2 a_3 \ldots a_n(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + t_n) + a_1 a_2 \ldots a_{n-1} t_{n-1} + \ldots + a_1 a_2 t_2 + a_1 t_1. \quad (1)$$

En apparence, il conviendrait de prendre, pour a_1, le nombre le plus petit, car T lui est proportionnel. Supposons alors que deux mesures t_1 et t_2 correspondent à une durée identique $t_1 = t_2$, tandis que le nombre des cas à envisager pour chacune d'elles a_1 et a_2 soit différent. Il existe un léger avantage à attribuer l'indice 1 à celui qui fournit un a_1 le plus petit. Tous les termes jusqu'au dernier n'en sont

pas affectés, car le produit $a_1 a_2$ ne varie pas. La différence porte seulement sur le dernier terme qui est d'autant plus petit que a_1 l'est plus. L'avantage est petit. Il est de l'ordre de $(a_2 - a_1)\, t_1$ qui est petit généralement devant le produit $a_1 a_2 t_1$. Au contraire, les différences entre t_1 et t_2 qui peuvent être grandes semblent devoir primer dans le choix de l'ordre des paramètres, lorsque l'on peut en disposer.

Ainsi, on peut beaucoup gagner en diminuant les valeurs des $a_1, \ldots, a_n$ lorsque cela ne nuit pas à la cohérence des mesures. Il ne semble pas qu'il soit intéressant de les considérer comme essentiels dans la classification des paramètres. Bien entendu, si l'on est amené à diminuer au hasard une grandeur de la forme a, pour réduire le temps T aux proportions dont on dispose, on aura intérêt à réduire a_1, qui agit sur tous les t_1, plutôt que a_n qui agit seulement sur le terme principal, au même titre que a_1. Cependant, on ne doit pas oublier que ce choix n'entraîne une diminution que des termes secondaires.

Si l'on examine les propriétés du terme principal

$$a_1 a_2 \ldots a_n (\theta_1 + \theta_2 + \ldots + \theta_n),$$

en supposant qu'il donne l'allure de la fonction T, on constate que l'addition d'un nouveau paramètre x_{n+1} du système pour lequel $t_{n+1} = t_n$, fait varier le terme principal en introduisant un facteur a_{n+1} qui double ou décuple le terme. Pour ajouter un nouveau paramètre sans trop influer sur le temps T, c'est-à-dire pour pouvoir l'étudier en pratique, il est possible de rogner les facteurs du produit $a_1 a_2 \ldots a_n$ de façon à le diviser par a_{n+1}. Si $a_{n+1} = 2$, la tâche sera relativement aisée, mais si l'on prend seulement $a_{n+1} = 8$, il faudra diviser trois autres facteurs par 2. Il faudra donc raréfier les points sur trois dimensions pour en introduire une nouvelle.

Recherche des paramètres principaux. — Considérons une fonction O_1 de plusieurs variables $x_1, x_2, \ldots, x_n$. On peut trouver une combinaison des variables $x_1, \ldots, x_n$ qui soit une variable unique dont dépend $O_1 = f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$. D'une façon générale, si le nombre des effets du type O_1 est inférieur au nombre des causes du type x, on peut dire que le système n'est pas à n paramètres. Si le nombre des O est p, le système est à p paramètres vrais lorsque $p < n$. Si, au contraire, n est inférieur à p, le système est réellement à n paramètres, s'ils sont indépendants.

Si l'on envisage le cas de O_1 seul, on constate que toutes les fonctions du type $Z = g(f)$ sont des fonctions de O_1. Si l'on pouvait trouver un procédé expérimental pour connaître une fonction du type Z, la grandeur O_1 ne serait plus fonction que d'une seule variable Z, ce qui faciliterait grandement son étude.

Examinons alors une surface correspondant à une fonction à deux paramètres et nous verrons qu'il est possible d'obtenir certains renseignements sur Z sans connaître la forme de la fonction f.

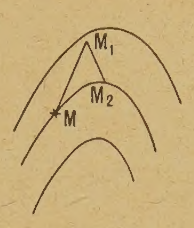


Fig. 1.

Partant d'une position du système représentée par le point M, on peut, en faisant varier successivement les deux paramètres dont on dispose, parcourir le chemin MM_1M_2, la variation MM_1 étant arbitraire, tandis que M_1M_2 permet de ramener O_1 à sa valeur primitive.

La méthode permet de déterminer les courbes de niveau pour lesquels O_1 est constant en opérant par points et tangentes. Elle indique, de plus, les variations de O_1 lors d'un déplacement perpendiculaire à la courbe de niveau.

Il semble qu'elle soit susceptible de faciliter le travail de construction des courbes car une variation dx_1 ou dx_2 est facile à mettre en œuvre dans la plupart des cas. Au point de vue théorique, elle revient à déterminer expérimentalement la solution de l'équation

$$dZ = g'(f'_{x_1}\, dx_1 + f'_{x_2}\, dx_2) = 0$$

ou bien

$$f'_{x_1}\, dx_1 + f'_{x_2}\, dx_2 = 0.$$

Elle peut donc être utilisée également dans le cas de variables plus nombreuses pour l'étude des solutions variées de $dZ = 0$ équivalente à

$$f'_{x_1}\, dx_1 + f'_{x_2}\, dx^2 + \ldots + f'_{x_n}\, dx_n = 0.$$

Cette équation définit une série de relations expérimentales entre les diverses différentielles suivant leurs diverses associations.

On peut légitimement escompter que l'étude des relations entre les diverses différentielles permettra de diminuer efficacement la densité des points M dont la détermination expérimentale est nécessaire à la bonne connaissance du système.

L'expérience seule peut permettre de rendre compte exactement de l'utilité de cette méthode en déterminant ses modalités d'application. Jusqu'à présent, elle n'a fait que la suggérer puisque nous ne l'avons pas appliquée dans les trois exemples que nous donnerons.

L'historique de la question est, en effet, le suivant : l'étude des figures d'attaque des solides par les gaz nous a montré l'utilité d'appliquer une méthode. La diffraction des électrons nous a permis de la préciser, de la mettre au point et de contrôler son efficacité en réalisant des clichés du genre Bragg de cristal tournant, les plus utiles pour l'étude des structures, au moyen de la réflexion, sur des surfaces polies, reproductibles facilement, et avec un appareil réputé inadéquat, réputation partiellement justifiée due à un manque de souplesse.

Un contrôle d'efficacité de cette méthode a été effectué en indiquant ses principales directives à M. Gutknecht, qui l'a utilisée sans la connaître, pour étudier des systèmes thixotropiques polyparamétrés. Il est, en effet, nécessaire, pour qu'une méthode soit féconde, qu'elle puisse être appliquée par tous, avec aisance, c'est-à-dire grâce à l'utilisation de quelques principes simples et peu nombreux. Son travail m'a montré l'importance du rôle des collections dans l'étude des systèmes polyparamétrés. Réciproquement, on est amené à se demander, étant donné une collection déterminée d'êtres apparentés, quel est le nombre minimum de paramètres principaux qui peut permettre de définir entièrement chacun des individus dont l'ensemble constitue la collection. Autrement dit, quel est le plus petit nombre de dimensions de l'espace de configuration nécessaire pour représenter les individus de la collection considérée et tous leurs intermédiaires imaginables, en respectant la continuité.

Manuscrit reçu le 22 juillet 1946.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE MATHÉMATIQUE DU PROBLÈME DU MUR

Par H. PARODI.
Conservatoire National des Arts et Métiers.

Sommaire. — Les équations de la chaleur peuvent être entièrement résolues dans tous les cas de la pratique, au moyen d'un double développement en série, contenant : le premier, les dérivées successives, par rapport au temps, des fonctions du temps définissant les conditions aux limites données; le second, des fonctions exponentielles dépendant de la fonction définissant l'état initial. L'indétermination pratique de l'état initial ne permet pas de définir rigoureusement les variations instantanées de température et de flux, mais permet pratiquement de simplifier le second développement.

La méthode exposée permet d'exprimer les températures et les flux, dans le cas d'une variation périodique simple, en fonction des lignes trigonométriques circulaire et hyperbolique d'un angle.

L'application de cette méthode à l'équation des télégraphistes fera l'objet d'une étude ultérieure.

Généralités. — On sait que les équations de la chaleur peuvent être complètement intégrées par application de la méthode de correspondance de Laplace quelles que soient les conditions initiales, les conditions aux limites, les flux de chaleur. Les solutions que l'on trouve ont reçu des formes très diverses, toutes d'ailleurs assez compliquées.

Dans la présente étude, nous montrons comment il est possible d'arriver au même résultat théorique, par une voie totalement différente, en mettant en évidence des solutions aisément calculables. Nous avons pu déduire des résultats exposés ici des méthodes pratiques de calcul du fonctionnement des installations de chauffage industriel.

La forme donnée aux solutions est assez simple pour qu'il soit possible de chiffrer l'erreur commise, dans un calcul de chauffage intermittent, en définissant les conditions initiales par une loi de répartition des températures différente de la répartition mal connue. On sait, en effet, que la difficulté principale de tous les problèmes de chauffage intermittent tient à l'indétermination pratique des conditions initiales. Deux murs contenant, à l'origine des temps, des quantités de chaleur égales mais inégalement réparties peuvent fonctionner dans des conditions différentes pendant les premiers instants d'application de nouveaux régimes de chauffe identiques. C'est ce point délicat que la méthode nouvelle permet de préciser et de discuter. Nous nous bornerons ici à exposer le principe de la méthode.

Ire Partie : Les fonctions définissant l'état initial et les conditions aux limites sont quelconques.

Les équations que nous nous proposons de résoudre sont les suivantes :

$$\Phi + \lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} = 0 \qquad (1)$$

et

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \gamma \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0. \qquad (2)$$

La température θ et le flux Φ sont des fonctions du temps t et de la distance x comptée de part et d'autre du plan médian, de la distance $-\delta$ à la distance $+\delta$.

Ces équations conduisent à des équations du second ordre en θ et Φ seuls, quand on élimine θ ou Φ entre les équations (1) et (2).

En posant $h = \frac{\lambda}{\gamma}$, on a

$$h \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \qquad (3)$$

et

$$h \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{\partial \Phi}{\partial t}. \qquad (4)$$

Pour résoudre ces équations, nous poserons

$$\theta = U_1 + U_2 + \ldots + V_1 + V_2 + \ldots$$

$$\Phi = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} = -\lambda \frac{\partial U_1}{\partial x} - \lambda \frac{\partial U_2}{\partial x} - \ldots - \lambda \frac{\partial V_1}{\partial x} - \lambda \frac{\partial V_2}{\partial x} - \ldots,$$

et nous déterminerons les fonctions U_1, U_2, U_3, ..., V_1, V_2, V_3 en établissant entre elles une double série d'équations de récurrence, obtenues en groupant les termes des relations (3) ou (4) comme il est indiqué ci-dessous :

$$0 = \begin{cases} h \frac{\partial^2 U_1}{\partial x^2} + \left[h \frac{\partial^2 U_2}{\partial x^2} - \frac{\partial U_1}{\partial t} \right] \\ \qquad + \left[h \frac{\partial^2 U_3}{\partial x^2} - \frac{\partial U_2}{\partial t} \right] + \ldots \\ h \frac{\partial^2 V_1}{\partial x^2} + \left[h \frac{\partial^2 V_2}{\partial x^2} - \frac{\partial V_1}{\partial t} \right] \\ \qquad + \left[h \frac{\partial^2 V_3}{\partial x^2} - \frac{\partial V_2}{\partial t} \right] + \ldots \end{cases}$$

Nous allons montrer comment les fonctions

U_i et V_i peuvent être déterminées par une méthode identique, dans chacun des trois cas qui se présentent le plus fréquemment en pratique.

Premier cas. — *Données du problème :*

Conditions aux limites :

température sur la face $x = -\delta$,

$$\theta(-\delta, t) = f(t),$$

température sur la face $x = +\delta$,

$$\theta(+\delta, t) = g(t).$$

Conditions initiales :

$$\theta(x, 0) = F(x).$$

Les fonctions $f(t)$ et $g(t)$ sont supposées dérivables.

Prenons, comme solutions, des équations

$$\frac{\partial^2 U_1}{\partial x^2} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 V_1}{\partial x^2} = 0$$

les fonctions :

$$U_1 = \frac{\delta - x}{2\delta} f(t) \tag{5}$$

qui prend la valeur $\theta(-\delta, t) = f(t)$ pour $x = -\delta$ et la valeur zéro pour $x = +\delta$;

$$V_1 = \frac{\delta + x}{2\delta} g(t) \tag{6}$$

qui prend la valeur zéro pour $x = -\delta$ et la valeur $\theta(+\delta, t) = g(t)$ pour $x = +\delta$.

Les fonctions U_2 et V_2 obtenues en intégrant deux fois, par rapport à x, les fonctions U_1 pour U_2 et V_1 pour V_2, peuvent se mettre sous la forme

$$U_2 = \frac{P_1(x)}{2h\delta} \frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}, \qquad V_2 = \frac{Q_1(x)}{2h\delta} \frac{\mathrm{d}g(t)}{\mathrm{d}t},$$

$P_1(x)$ et $Q_1(x)$ étant des polynomes satisfaisant aux relations

$$\frac{\mathrm{d}^2 P_1}{\mathrm{d}x^2} = \delta - x, \qquad P_1(-\delta) = 0, \qquad P_1(+\delta) = 0,$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 Q_1}{\mathrm{d}x^2} = \delta + x, \qquad Q_1(-\delta) = 0, \qquad Q_1(+\delta) = 0,$$

puisque nous admettons que

$$h \frac{\partial^2 U_2}{\partial x^2} = \frac{\delta - x}{2\delta} \frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}$$

et

$$h \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\delta + x}{2\delta} \frac{\mathrm{d}g(t)}{\mathrm{d}t}.$$

Nous déterminerons, de même, les fonctions U_3 et V_3. Nous obtiendrons

$$\left.\begin{array}{l} U_3 = \dfrac{P_2(x)}{2h^2\delta} \dfrac{\mathrm{d}^2 f(t)}{\mathrm{d}t^2} \\ \text{avec} \quad \dfrac{\partial^2 P_2}{\partial x^2} = P_1, \qquad P_2(-\delta) = 0, \qquad P_2(+\delta) = 0; \end{array}\right\} \tag{7}$$

$$\left.\begin{array}{l} V_3 = \dfrac{Q_2(x)}{2h^2\delta} \dfrac{\mathrm{d}^2 g(t)}{\mathrm{d}t^2} \\ \text{avec} \quad \dfrac{\partial^2 Q_2}{\partial x^2} = Q_1, \qquad Q_2(-\delta) = 0, \qquad Q_2(+\delta) = 0; \end{array}\right\} \tag{8}$$

et ainsi de suite.

Nous aurons, finalement, le développement suivant qui représentera une fonction $E(x, t)$ satisfaisant à la fois à l'équation de propagation et aux conditions aux limites

$$E(x, t) = \frac{\delta - x}{2\delta} f(t) + \frac{\delta + x}{2\delta} g(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{P_n(x)}{2h^n\delta} \frac{\mathrm{d}^n f(t)}{\mathrm{d}t^n} + \frac{Q_n(x)}{2h^n\delta} \frac{\mathrm{d}^n g(t)}{\mathrm{d}x^n}\right]. \tag{9}$$

Les polynomes $P_n(x)$ et $Q_n(x)$, obtenus par intégrations successives des fonctions $(\delta - x)$ et $(\delta + x)$ seront de degré $2n + 1$ et s'annuleront tous pour $x = \pm\delta$.

Cette fonction $E(x, t)$ ne satisfait pas nécessairement aux conditions initiales.

Si nous remarquons que des fonctions de la forme

$$H(x, t) = \sum \left[A_p \cos\frac{(2p+1)\pi}{2\delta} x\, e^{-\frac{(2p+1)^2\pi^2}{4\delta^2} ht} + B_p \sin\frac{p\pi x}{\delta}\, e^{-\frac{p^2\pi^2}{\delta^2} ht} \right] \tag{10}$$

satisfont à l'équation de propagation et s'annulent pour $x = \pm\delta$, quelles que soient les valeurs entières de p, il est clair que la fonction

$$\theta(x, t) = E(x, t) + H(x, t)$$

satisfera à toutes les conditions du problème si les coefficients A_p et B_p ont été choisis de manière à satisfaire aux conditions initiales, savoir :

$$F(x) = \theta(x, 0) = E(x, 0) + H(x, 0).$$

La fonction $H(x, 0)$ n'est autre chose que le développement en série trigonométrique du type (10), de la fonction $[F(x) - E(x, 0)]$ qui est entièrement connue et déterminée.

La méthode indiquée permet de trouver, d'une façon simple et régulière, la solution complète du problème à partir des trois fonctions données $f(t)$, $g(t)$ et $F(x)$.

Cette méthode de formation de la fonction $\theta(x, t)$ nous permet de constater que la fonction $E(x, t)$, qui ne dépend que des conditions aux limites, est une solution asymptotique du problème. Quelle que soit la fonction $F(x)$, l'influence de la fonction $H(x, t)$ dans le total $E(x, t) + H(x, t)$ diminue rapidement avec le temps en raison de la décroissance rapide des termes contenant les exponentielles $e^{-\frac{(2p+1)^2\pi^2}{4\delta^2}ht}$ ou $e^{-\frac{p^2\pi^2}{\delta^2}ht}$ en facteur; cette décroissance est

d'autant plus rapide que l'entier p est plus grand. Pour une valeur de x quelconque, la valeur de $H(x, t)$ ne sera plus que le centième de $E(x, t)$ au bout d'un temps T_2, elle ne sera plus que le millième au bout d'un temps T_3, ... et si l'on prend comme nouvelle origine des temps une époque T suffisamment éloignée de la première origine, les conditions initiales afférentes à cette nouvelle origine ne différeront pas pratiquement de $E(x, T)$.

Si $f(t)$ et $g(t)$ étaient des fonctions ayant une définition mathématique précise, il serait possible de calculer la valeur du temps T à partir duquel l'écart entre $E(x, T)$ et $\theta(x, T)$ serait inférieur à une limite donnée.

En pratique, le problème se présente sous une forme un peu différente, car les conditions initiales sont inconnues ou mal connues; la fonction $F(x)$ est pratiquement *indéterminée.* Il est intéressant alors de remarquer qu'une erreur commise dans l'évaluation de $F(x)$ n'entraînera dans la détermination des conditions de fonctionnement du système qu'une erreur, qui ira en s'amenuisant avec le temps, puisque l'influence de la fonction totale $H(x, t)$ tend elle-même vers zéro.

C'est pourquoi dans les méthodes d'approximation que nous avons établies par application de la théorie précédente, nous avons pu admettre que la condition initiale pouvait être définie d'une façon suffisamment exacte par la considération de la chaleur totale q_0 accumulée dans le mur à l'instant initial. En limitant la fonction $H(x, \mathrm{o})$ à son premier terme, nous pourrons déterminer le coefficient A par la condition

$$q_0=\int_{-\delta}^{+\delta}\theta(x, \mathrm{o})\,\mathrm{d}x=\int_{-\delta}^{+\delta}\left[E(x, \mathrm{o})-A\cos\frac{\pi x}{2\delta}\right]dx$$

et nous effectuerons le calcul des valeurs successives de la quantité de chaleur contenue dans le mur, au bout des différentes périodes de temps τ_1, τ_2, τ_3, ..., τ_n que nous considérerons, en ayant soin de prendre comme valeur de q, au début de chaque période, une valeur rigoureusement égale à la valeur de q à la fin de la période précédente.

Nous savons, qu'en procédant ainsi, nous commettrons une erreur, qui pourra être importante si la valeur initiale admise pour q_0 diffère notablement de la valeur réelle de l'accumulation à l'instant initial, mais nous savons que cette erreur ira en diminuant au cours du calcul d'une façon assez rapide et qu'elle tendra vers zéro quand les calculs seront poursuivis sur une période de temps suffisamment longue.

Deuxième cas. — *Données du problème* :
Flux pénétrant par la face $x = -\delta$,

$$P=-\lambda\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right)_{x=-\delta}=\varphi(t);$$

Température sur la face $x = +\delta$,

$$\theta(\delta, t)=g(t);$$

Conditions initiales :

$$\theta(x, \mathrm{o})=\mathrm{F}(x).$$

Comme dans le cas précédent, nous effectuerons le calcul des fonctions successives U_1, U_2, ..., V_1, V_2, ... en supposant connues les températures sur les deux faces, mais en laissant, provisoirement en suspens le calcul des constantes d'intégration. Soit $f(t)$, la température inconnue sur la face $x = -\delta$.

Nous aurons

$$U_1=\frac{\delta-x}{2\delta}f(t), \qquad V_1=\frac{\delta+x}{2\delta}g(t),$$

et par les mêmes calculs, nous obtiendrons

$$E(x, t)=\frac{\delta-x}{2\delta}f(t)+\frac{\delta+x}{2\delta}g(t)$$
$$+\sum\left[\frac{P_n}{2\delta h^n}\frac{\mathrm{d}^n f(t)}{\mathrm{d}t^n}+\frac{Q_n}{2\delta h^n}\frac{\mathrm{d}^n g(t)}{\mathrm{d}t^n}\right],$$

$$\Phi(x, t)=-\lambda\frac{\partial E}{\partial x}=-\lambda\frac{-f(t)+gt}{2\delta}$$
$$-\sum\left[\frac{\lambda}{2\delta h^n}\frac{\mathrm{d}P_n}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}^n f(t)}{\mathrm{d}t^n}+\frac{\lambda}{2\delta h^n}\frac{\mathrm{d}Q_n}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}^n g(t)}{\mathrm{d}t^n}\right],$$

nous voyons donc que si nous choisissons la fonction $f(t)$ de manière que

$$\varphi(t)=\lambda\frac{f(t)-g(t)}{2\delta},$$

soit

$$f(t)=g(t)+\frac{2\delta}{\lambda}\varphi(t),$$

et les constantes d'intégration des fonctions P et Q de manière que l'on ait

$$P_n(+\delta)=\mathrm{o}, \qquad \left(\frac{\mathrm{d}P_n}{\mathrm{d}x}\right)_{x=-\delta}=\mathrm{o},$$

$$Q_n(+\delta)=\mathrm{o}, \qquad \left(\frac{\mathrm{d}Q_n}{\mathrm{d}x}\right)_{x=-\delta}=\mathrm{o},$$

les conditions aux limites seront satisfaites. Nous aurons donc

$$E(x, t)=g(t)+\frac{\delta-x}{\lambda}\varphi(t)$$
$$+\sum\left[\frac{(P_n+Q_n)}{2\delta h^n}\frac{\mathrm{d}^n g(t)}{\mathrm{d}t^n}+\frac{\mathrm{I}}{\lambda h^n}P_n\frac{\mathrm{d}^n\varphi(t)}{\mathrm{d}t^n}\right],$$

$$-\lambda\frac{\partial E}{\partial x}=\varphi(t)-\sum\left[\frac{\lambda}{2\pi h^n}\left(\frac{\mathrm{d}P_n}{dx}+\frac{\mathrm{d}Q_n}{\mathrm{d}x}\right)\frac{\mathrm{d}^n g(t)}{\mathrm{d}t^n}\right.$$
$$\left.+\frac{\mathrm{I}}{h^n}\frac{\mathrm{d}P_n}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}^n\varphi(t)}{\mathrm{d}t^n}\right].$$

Les fonctions $E(x, t)$ et $-\dfrac{\lambda\,\partial E(x, t)}{\partial x}$ satisfont à l'équation de propagation et aux conditions aux limites; pour avoir les fonctions $\theta(x, t)$ et $\Phi(x, t)$ satisfaisant aux conditions initiales, il suffit d'ajouter

des termes complémentaires en $a \sin qx\, e^{-q^2 ht}$ comme dans le premier cas.

Troisième cas. — *Données du problème* :
Flux $\varphi(t)$ pénétrant dans le mur par la face $x = -\delta$;
Température de l'air baignant la face $x = +\delta$;
Conditions initiales $\theta(x, 0) = F(x)$.

En appelant ε le coefficient de transmission superficiel entre le mur et l'air extérieur, nous devrons avoir

$$\Phi(+\delta) = -\lambda\left(\frac{\partial\theta}{\mathrm{d}x}\right)_{x=+\delta} = \varepsilon[\theta(\delta, t) - g_1(t)],$$

c'est-à-dire

$$\left[\theta + \frac{\lambda}{\varepsilon}\frac{\partial\theta}{\partial x}\right]_{x=+\delta} = g_1(t),$$

$g_1(t)$ étant la température de l'air extérieur.

Pour la face $x = -\delta$, nous aurons comme dans le cas précédent,

$$\Phi(-\delta, t) = -\lambda\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_{x=\delta} = \varphi(t).$$

Appelons $f(t)$ et $g(t)$, les températures du mur sur les deux faces :

$$\theta(-\delta, t) = f(t) \qquad \text{et} \qquad \theta(+\delta, t) = g(t).$$

Les températures en un point quelconque du mur, à un instant t quelconque, auront, comme expression,

$$\mathbf{E}(x, t) = \frac{\delta - x}{2\delta}f(t) + \frac{\delta + x}{2\delta}g(t) + \sum\left[\frac{P_n}{2\delta h^n}\frac{\mathrm{d}^n f(t)}{\mathrm{d}t^n} + \frac{Q_n}{2\delta h^n}\frac{\mathrm{d}^n g(t)}{\mathrm{d}t^n}\right],$$

les fonctions $P_n(x)$ et $Q_n(x)$ sont toujours telles que

$$\frac{\mathrm{d}^{2n}P_n}{\mathrm{d}x^{2n}} = \frac{\delta - x}{2\delta} \qquad \text{et} \qquad \frac{\mathrm{d}^{2n}Q_n}{\mathrm{d}x^{2n}} = \frac{\delta + x}{2\delta},$$

mais les constantes d'intégration vont être déterminées de manière que les conditions aux limites soient satisfaites.

Exprimons, à cet effet, le flux Φ et la quantité $\left(\theta + \frac{\lambda}{\varepsilon}\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)$ en fonction de f et g. Nous aurons

$$-\lambda\frac{\partial E(x, t)}{\partial x} = -\lambda\frac{-f(t) + g(t)}{2\delta} - \lambda\sum\frac{1}{2\delta h^n}\left[\frac{\mathrm{d}P_n}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}^n f(t)}{\mathrm{d}t^n} + \frac{\mathrm{d}Q_n}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}^n g(t)}{\mathrm{d}t^n}\right],$$

$$\left[E(x, t) + \frac{\lambda}{\varepsilon}\frac{\partial E(x, t)}{\partial x}\right] = \frac{\delta - x}{2\delta}f(t) + \frac{\delta + x}{2\delta}g(t) + \frac{\lambda}{\varepsilon}\frac{-f(t) + g(t)}{2\delta} + \sum\frac{1}{2\delta h^n}\left[\left(P_n + \frac{\lambda}{\varepsilon}\frac{\mathrm{d}P_n}{\mathrm{d}x}\right)\frac{\mathrm{d}^n f}{\mathrm{d}t^n} + \left(Q_n + \frac{\lambda}{\varepsilon}\frac{\mathrm{d}Q_n}{\mathrm{d}x}\right)\frac{\mathrm{d}^n g}{\mathrm{d}t^n}\right].$$

Nous déterminerons les constantes arbitraires figurant dans les fonctions P_n et Q_n par les conditions suivantes :

pour $x = -\delta$,

$$\frac{\mathrm{d}P_n}{\mathrm{d}x} = 0, \qquad \frac{\mathrm{d}Q_n}{\mathrm{d}x} = 0;$$

pour $x = +\delta$,

$$P_n + \frac{\lambda}{\varepsilon}\frac{\mathrm{d}P_n}{\mathrm{d}x} = 0, \qquad Q_n + \frac{\lambda}{\varepsilon}\frac{\mathrm{d}Q_n}{\mathrm{d}x} = 0.$$

Nous pourrons alors trouver les valeurs des fonctions $f(t)$ et $g(t)$ par les conditions

pour $x = -\delta$,

$$\Phi = \lambda\frac{f(t) - g(t)}{2\delta} = \varphi(t),$$

pour $x = +\delta$,

$$\left[E + \frac{\lambda}{\varepsilon}\frac{\partial E}{\partial x}\right]_{x=+\delta} = \frac{-f(t) + g(t)}{2\delta}\frac{\lambda}{\varepsilon} + g(t) = g_1(t).$$

On a

$$f(t) = g_1(t) + \varphi(t)\left[\frac{1}{\varepsilon} + \frac{2\delta}{\lambda}\right],$$

$$g(t) = g_1(t) + \varphi(t)\frac{1}{\varepsilon}, \tag{7}$$

$$E = g_1(t) + \varphi(t)\left[\frac{\delta - x}{2\delta}\left(\frac{1}{\varepsilon} + \frac{2\delta}{\lambda}\right) + \frac{\delta + x}{2\delta\varepsilon}\right] + \sum\frac{1}{2\delta h^n}\left[(P_n + Q_n)\frac{\mathrm{d}^n g_1}{\mathrm{d}t^n} + \left(\frac{P_n + Q_n}{\varepsilon} + P_n\frac{2\delta}{\lambda}\right)\frac{\mathrm{d}^n\varphi}{\mathrm{d}t^n}\right],$$

pour $x = -\delta$, on a

$$E(-\delta, t) = g_1(t) + \varphi(t)\left(\frac{1}{\varepsilon} + \frac{2\delta}{\lambda}\right) + \sum\left[(P_n + Q_n)\frac{\mathrm{d}^n g_1(t)}{\mathrm{d}t^n} + \left(\frac{P_n + Q_n}{\varepsilon} + P_n\frac{2\delta}{\lambda}\right)\frac{\mathrm{d}^n\varphi}{\mathrm{d}t^n}\right]\frac{1}{2\delta h^n},$$

pour $x = +\delta$, le flux a comme valeur

$$-\lambda\frac{\partial E}{\partial x} = \varphi(t) + \sum\left[\varepsilon(P_n + Q_n)\frac{\mathrm{d}^n g_1(t)}{\mathrm{d}t^n} - \left[\frac{2\delta h P_n}{\mathrm{d}x} - \varepsilon(P_n + Q_n)\right]\frac{\mathrm{d}^n\varphi}{\mathrm{d}t^n}\right]\frac{1}{2\delta h^n}$$

on passera de la fonction $E(x, t)$ à la fonction $\theta(x, t)$ par additions de termes complémentaires comme dans le premier cas.

Application pratique. — Les conditions aux limites sont en pratique définies par des courbes relevées par des appareils enregistreurs mesurant, d'une façon plus ou moins précise, des températures ou des flux moyens ne représentant pas, d'une façon exacte, les fonctions considérées dans l'étude mathématique du problème.

Il est alors légitime de calculer les conditions approximatives de fonctionnement par la méthode des arcs successifs, en confondant, dans des intervalles de temps assez longs, chaque élément de la

courbe expérimentale avec un arc de parabole de degré plus ou moins élevé. Les développements que nous avons calculés sont alors limités à leurs premiers termes, toutes les dérivées au delà d'un certain ordre étant nulles. Le calcul numérique de proche en proche, effectué en prenant comme « variable de continuité » la quantité de chaleur contenue dans le mur, devient alors non seulement possible mais facile.

Nous ne développerons pas ici le détail de ces calculs.

Quatrième cas. — *Refroidissement* : Au temps $t = 0$, la répartition des températures dans le mur est

$$\theta(x, 0) = F(x).$$

Nous poserons $\theta = U_1 + U_2 + U_3 + \dots$ comme dans les cas précédents, mais nous déterminerons les équations de récurrence d'une façon différente en groupant les termes de l'expression $\left[h \frac{\partial^2 \theta}{dx^2} - \frac{\partial \theta}{dt}\right]$ de la manière suivante :

$$0 = -\frac{\partial U_1}{dt} + \left[h \frac{\partial^2 U_1}{\partial x^2} - \frac{\partial U_2}{dt}\right] + \left[h \frac{\partial^2 U_2}{\partial x^2} - \frac{\partial U_3}{\partial t}\right] + \dots.$$

Nous prendrons comme solution de $\frac{\partial U_1}{\partial t} = 0$,

$$U_1 = F(x);$$

nous aurons alors successivement

$$\frac{\partial U_2}{\partial t} = h \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2}, \qquad U_2 = ht \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial U_3}{\partial t} = h^2 t \frac{\partial^4 F(x)}{\partial x^4}, \qquad U_3 = \frac{h^2 t^2}{2!} \frac{\partial^4 F(x)}{\partial x^4},$$

$$\frac{\partial U_4}{\partial t} = \frac{h^3 t^2}{2!} \frac{\partial^6 F(x)}{\partial x^6}, \qquad U_4 = \frac{h^3 t^3}{3!} \frac{\partial^6 F(x)}{\partial x^6},$$

$$\dots\dots\dots, \qquad \dots\dots\dots,$$

d'où

$$\theta = F(x) + \frac{ht}{1} \frac{d^2 F(x)}{dx^2} + \frac{h^2 t^2}{2!} \frac{d^4 F(x)}{dx^4} + \dots.$$

Cas particulier. — Supposons $F(x) = \sin \Omega x$; nous aurons

$$F = -\frac{d^2 F}{dx^2} = \frac{d^4 F}{dx^4} = -\frac{d^6 F}{dx^6} = \dots$$

et

$$\theta = \sin \Omega x \left[1 - \frac{ht\Omega^2}{1} + \frac{h^2 t^2 \Omega^4}{2!} - \frac{h^3 t^3 \Omega^6}{3!} + \dots\right]$$
$$= \sin \Omega x \, e^{-ht\Omega^2},$$

on retrouve ainsi un résultat classique, que nous avons utilisé directement pour former les termes complémentaires définissant l'état initial.

IIe Partie : Cas où les conditions aux limites sont définies par des fonctions sinusoïdales.

Solution asymptotique

$$P + \lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} = 0, \tag{1}$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} + \gamma \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0. \tag{2}$$

Pour résoudre ce système d'équations, nous poserons

$$\theta = \sin \omega t [U_1 + U_2 + \dots] + \cos \omega t [V_1 + V_2 + \dots] \tag{3}$$

$$\Phi = \cos \omega t \left[-\lambda \frac{dV_1}{dx} - \lambda \frac{dV_2}{dx} - \dots\right] + \sin \omega t \left[\lambda \frac{dU_1}{dx} + \lambda \frac{dU_2}{dx} + \dots\right]. \tag{4}$$

Portant ces développements dans l'équation

$$h \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{\partial \theta}{\partial t}, \tag{5}$$

nous trouvons, en annulant séparément les coefficients des fonctions $\sin \omega t$ et $\cos \omega t$,

$$\left[h \frac{\partial^2 U_1}{\partial x^2}\right] + \left[h \frac{\partial^2 U_2}{\partial x^2} + \omega V_1\right] + \left[h \frac{\partial^2 U_3}{\partial x^2} + \omega V_2\right] + \dots = 0 \tag{6}$$

$$\left[h \frac{\partial^2 V_1}{\partial x^2}\right] + \left[h \frac{\partial^2 V_2}{\partial x^2} - \omega U_1\right] + \left[h \frac{\partial^2 V_3}{\partial x^2} - \omega U_2\right] + \dots = 0. \tag{7}$$

Nous pourrons déterminer les fonctions U_1, U_2, ..., V_1, V_2, ... en annulant séparément chacun des termes entre parenthèses des équations (6) et (7) en prenant, comme valeurs, des fonctions U_1 et V_1 :

$$U_1 = Ux \quad \text{et} \quad V_1 = Vx \tag{8}$$

U et V étant des constantes d'intégration.

On trouve ainsi

$$\theta = \left\{ \begin{aligned} &\sin \omega t \Bigg[U \left[x - \left(\frac{\omega}{h}\right)^2 \frac{x^5}{5!} + \left(\frac{\omega}{h}\right)^4 \frac{x^9}{9!} \cdots \right] \\ &\qquad - V \left[\frac{\omega}{h} \frac{x^3}{3!} - \left(\frac{\omega}{h}\right)^3 \frac{x^7}{7!} + \left(\frac{\omega}{h}\right)^5 \frac{x^{11}}{11!} \cdots \right] \Bigg] \\ &+ \cos \omega t \Bigg[V \left[x - \left(\frac{\omega}{h}\right)^2 \frac{x^5}{5!} + \left(\frac{\omega}{h}\right)^4 \frac{x^9}{9!} \cdots \right] \\ &\qquad + U \left[\frac{\omega}{h} \frac{x^3}{3!} - \left(\frac{\omega}{h}\right)^3 \frac{x^7}{7!} + \left(\frac{\omega}{h}\right)^5 \frac{x^{11}}{11!} \cdots \right] \Bigg]. \end{aligned} \right.$$

Les fonctions en x figurant dans l'expression de θ peuvent être exprimées très simplement en fonction des lignes trigonométriques circulaires et hyper-

boliques dont il existe des tables $\left(\text{après avoir posé, pour simplifier l'écriture, } \xi = x\sqrt{\frac{\omega}{h}}\right)$.

Soient h_1, h_2, h_3, h_4 les quatre racines de l'équation $h^4 = -1$,

$$h_1 = \frac{1+i}{\sqrt{2}}, \qquad h_2 = \frac{1-i}{\sqrt{2}},$$
$$h_3 = \frac{-1+i}{\sqrt{2}}, \qquad h_4 = \frac{-1-i}{\sqrt{2}}.$$

Nous pourrons écrire quatre développements analogues au suivant :

$$e^{h_1\xi} = \left[1 + h_1\xi + h_1^2\frac{\xi^2}{2!} + h_1^3\frac{\xi^3}{3!}\right] - \left[\frac{\xi^4}{4!} - h_1\frac{\xi^5}{5!} - h_1^2\frac{\xi^6}{6!} - h_1^3\frac{\xi^7}{7!}\right] + \left[\frac{\xi^8}{8!} + \dots\right].$$

En multipliant chacun de ces quatre développements, respectivement par h_1 ou h_1^2 ou h_1^3 et en ajoutant ces produits, nous pourrons faire disparaître trois termes sur quatre dans chacun des groupes de termes mis entre parenthèses. Les sommes $h_1^q + h_2^q + h_3^q + h_4^q$ sont, en effet, toutes nulles pour l'exposant q entier, sauf lorsque q est multiple de 4. Quand q est multiple de 4, la somme est égale à -4 pour q impair et à $+4$ pour q pair. Nous aurons donc

$$-\frac{\xi}{1} + \frac{\xi^5}{5!} - \frac{\xi^9}{9!} + \dots = \frac{1}{4}\left[h_1^3 e^{h_1\xi} + h_2^3 e^{h_2\xi} + h_3^3 e^{h_3\xi} + h_4^3 e^{h_4\xi}\right]$$
$$-\frac{\xi^3}{3!} + \frac{\xi^7}{7!} - \frac{\xi^{11}}{11!} + \dots = \frac{1}{4}\left[h_1 e^{h_1\xi} + h_2 e^{h_2\xi} + h_3 e^{h_3\xi} + h_4 e^{h_4\xi}\right]$$

en calculant chacune de ces sommes avec les valeurs des h_1, h_2, h_3, h_4 indiquées ci-dessus, on trouve immédiatement

$$-\frac{\xi}{1} + \frac{\xi^5}{5!} - \frac{\xi^9}{9!} + \dots = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sin\frac{\xi}{\sqrt{2}}\cos h\frac{\xi}{\sqrt{2}} - \cos\frac{\xi}{\sqrt{2}}\sin h\frac{\xi}{\sqrt{2}}\right]$$
$$-\frac{\xi^3}{3!} + \frac{\zeta^7}{7!} - \frac{\xi^{11}}{11!} + \dots = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sin\frac{\xi}{\sqrt{2}}\cos h\frac{\xi}{\sqrt{2}} + \cos\frac{\xi}{\sqrt{2}}\sin h\frac{\xi}{\sqrt{2}}\right].$$

En portant ces valeurs dans l'expression de θ et en remplaçant ξ par sa valeur $x\sqrt{\frac{\omega}{h}}$ et en posant $m = \sqrt{\frac{\omega}{2h}}$,

$$\theta = \frac{1}{2m}\left\{\begin{array}{l}\sin mx\cos hmx[(V-U)\sin\omega t - (U+V)\cos\omega t] \\ \cos mx\sin hmx[(U+V)\sin\omega t - (V-U)\cos\omega t].\end{array}\right.$$

L'expression du flux $\Phi = -\lambda\frac{\partial\theta}{\partial x}$ se déduit, soit du développement (4), soit en dérivant directement les produits de lignes trigonométriques.

$$\frac{d}{dx}[\sin mx\cos hmx] = m[\cos mx\sin hx + \sin mx\sin hmx]$$
$$\frac{d}{dx}[\cos mx\sin hmx] = m[-\sin mx\sin hx + \cos mx\cos hmx]$$

après réduction, on obtient

$$\Phi = \lambda\left\{\begin{array}{l}\sin mx\sin hmx[U\sin\omega t + V\cos\omega t] \\ \cos mx\cos hmx[-V\sin\omega t + U\cos\omega t].\end{array}\right.$$

Les constantes d'intégration U et V sont déterminées à partir des valeurs de θ et Φ sur la face d'entrée, des valeurs de θ sur les deux faces, etc. en faisant $x = -\delta$ sur une face $x = +\delta$ sur l'autre.

Manuscrit reçu le 9 septembre 1946.

DEUX PROCÉDÉS NOUVEAUX DE PHOTOGRAPHIE INFRAROUGE. I.

Par E. HEINTZ.
Institut de Physique de l'Université de Strasbourg.

Sommaire. — En projetant une image infrarouge sur une mince couche de certains liquides, par exemple d'alcool amylique contenant des particules d'aluminium en suspension ou de pétrole-picéine avec des particules de picéine, le liquide s'échauffe à l'endroit irradié, monte à la surface et forme des tourbillons. Ces tourbillons entraînent les particules en suspension, en déposent un certain nombre au fond de la cuvette qui contient le liquide, et forment ainsi une image nette du corps émetteur. Ces particules apparaissent en noir sur fond clair avec un éclairage approprié. L'image ainsi obtenue peut être photographiée et l'on obtient une « photographie infrarouge » du corps émetteur.

Les tourbillons de liquide produisent, en outre, une déformation concave de la surface du liquide. Cette déformation a été étudiée qualitativement et quantitativement. A l'aide d'un système optique approprié, on peut se servir de cet effet pour obtenir des images nettes du corps émetteur infrarouge. Ceci constitue le deuxième procédé de « photographie infrarouge ». Les deux procédés sont très sensibles; cette sensibilité égale, sinon dépasse celle d'une bonne pile thermoélectrique.

Introduction. — Le problème de la photographie I. R. (I. R. : infrarouge) semble être, à l'heure actuelle, un problème de première importance, non seulement en tant que photographie I. R. proprement dite, mais en tant que moyen d'étude du spectre I. R., où elle remplacerait avantageusement les méthodes des récepteurs thermiques tels que pile thermoélectrique ou bolomètre. Son importance n'est pas moins grande en biologie pour l'étude du rayonnement thermique propre des êtres vivants.

Il existe jusqu'à présent différents procédés de photographie infrarouge : 1° la photographie I. R. proprement dite avec plaques sensibles à l'I. R.; 2° emploi de l'effet Herschel : le voile d'une plaque photographique ordinaire préalablement exposée à une lumière visible ou ultraviolette faible est enlevé par les rayons I. R.; 3° le procédé de la photographie I. R. utilisant l'émission d'électrons de substances frappées par un rayonnement I. R.; 4° le procédé dit « évaporographie » de Czerny, qui emploie l'évaporation de certaines substances, notamment des huiles en couches minces, sous l'action d'un rayonnement I. R.

Les trois premiers procédés ne sont sensibles que dans le proche I. R. jusque vers $1,8\mu$. Dans la méthode de Czerny, quoiqu'elle soit sensible pour toutes les longueurs d'onde I. R., la fabrication des plaques représente une opération très délicate et ne peut, par suite, être employée dans les recherches courantes.

Nous avons cherché à mettre au point une méthode à la fois pratique et sensible pour toutes les longueurs d'ondes I. R. Nos recherches ont conduit aux résultats qui vont être décrits.

Premier procédé.

1. **Principe général.** — Lorsqu'on irradie une partie d'un liquide avec de l'I. R. de même longueur d'onde qu'une des bandes d'absorption du liquide, cette partie s'échauffe, devient plus légère et monte à la surface. Il se forme ainsi au sein du liquide un déplacement qu'on peut espérer rendre visible en mettant en suspension dans ce liquide des petites particules de substance. Ces particules seront entraînées par le mouvement du liquide et peuvent se distinguer des particules au repos grâce à un éclairage approprié. Lorsqu'on projette dans ce liquide l'image I. R. d'un corps, on verra ce liquide se mettre en mouvement en chaque point touché par le rayonnement I. R. et l'on peut espérer que l'observation de l'ensemble de tous ces points donnera l'image I. R. du corps émetteur.

2. **Choix du liquide absorbant.** — Le choix du liquide est déterminé par les facteurs suivants :

1° Il doit absorber un maximum de rayonnement I. R. Les liquides organiques, en général, répondent à ce besoin (alcool amylique, pétrole, par exemple) puisqu'ils présentent, dans l'I. R., de nombreuses et intenses bandes d'absorption.

2° L'échauffement du liquide sera d'autant plus intense qu'il possède une chaleur spécifique petite.

3° Il faut éviter autant que possible la propagation de la chaleur de la partie du liquide échauffé sur les parties avoisinantes, c'est-à-dire choisir un liquide qui possède une conductibilité calorifique petite.

4° La partie échauffée du liquide aura une vitesse d'ascension d'autant plus grande qu'elle devient plus légère, c'est-à-dire que la vitesse d'ascension augmente avec la dilatation du liquide par la chaleur. Le liquide devra donc avoir un grand coefficient de dilatation cubique.

5° La vitesse d'ascension des particules échauffées du liquide sera d'autant plus grande que la viscosité sera plus petite.

Nous donnerons, dans le Tableau I ci-après, les différentes constantes en question pour les substances que nous avons étudiées (valeurs d'après Landolt-Börnstein, *Physikalisch-chemische Tabellen*, 1923-1931).

Tableau I.

Substances étudiées.	Chaleur spécifique.	Conductibilité calorifique.	Coefficient de dilatation cubique.	Viscosité.
Toluène	0,412	0,00045	0,001099	0,0058
Xylol	0,400	0,00026	0,000994	0,0065
Nitrobenzène	0,358	0,00038	0,00083	0,0198
Pétrole	0,511	0,00040	0,000955	0,02
Cyclohexane	0,497	–	0,001200	0,0089
Huile de térébenthine	0,453	0,00038	0,000973	0,0148
Acétate d'amyle	–	0,00045	0,001162	0,0080
Alcool amylique	0,603	0,00030	0,000948	0,0492
Tétraline	0,403	–	0,00078	0,0200
Toluidine-o	0,523	–	0,000847	0,035
Benzène	0,416	0,00033	0,001237	0,0064
Alcool éthylique	0,579	0,00041	0,001100	0,0112
Cyclohexane	0,433	–	0,000914	0,015
Cyclohexanol	0,417	–	0,000825	0,67
CCl_4	0,207	0,00025	0,001227	0,0097
Huile de paraffine	0,450	0,00030	0,000764	1,018
Glycérine	0,576	0,00068	0,000505	10,69
Eau	1,000	0,00143	0,000021	0,0101

La chaleur spécifique de toutes ces substances varie entre 0,207 et 0,603; sauf pour l'eau où elle est plus grande : 1,000. La conductibilité calorifique oscille autour d'une valeur moyenne de 0,0004; l'eau fait encore exception, sa valeur est environ trois fois plus grande : 0,00143.

Le coefficient de dilatation cubique des substances étudiées est d'environ 0,0001, tandis que celui de l'eau est cinq fois plus petit : 0,00002.

La viscosité de ces substances est très variable, petite pour le toluène : 0,0058, très grande pour la glycérine : 10,69.

D'après ces données, on prévoit que l'eau et la glycérine donneront des résultats médiocres par rapport aux autres liquides. En effet, toutes les substances énumérées, l'eau et la glycérine exceptées, donnent, sous l'influence d'un flux de rayonnement donné, une image I. R. Cette question sera étudiée en détail au paragraphe 13.

3. **Réalisation pratique**. — Nous avons obtenu les meilleurs résultats avec une suspension de poudre d'aluminium dans de l'alcool amylique. On mélange environ 1 g de poudre d'aluminium dégraissée dont les paillettes ont un diamètre d'environ 0,01 mm avec 50 cm³ d'alcool amylique. On verse une certaine quantité de cette suspension mère dans une cuvette en verre, dont le fond doit être plan, de façon à obtenir une couche uniforme de 1,5-2 mm d'épaisseur. A l'aide d'une lentille transparente à l'I. R. ou d'un miroir sphérique en métal, on formera l'image I. R. du corps émetteur au sein du liquide (*fig.* 1).

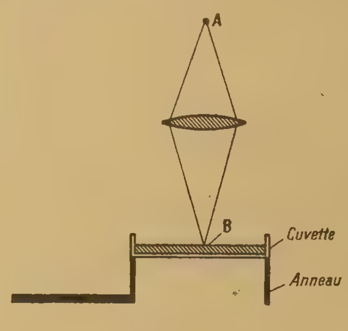


Fig. 1.

On placera la cuvette de préférence sur un support ayant la forme d'un anneau mince, de façon à éviter un échauffement irrégulier. Pour observer l'image qui se forme dans la cuvette, on éclairera celle-ci à l'aide d'une lumière diffuse venant obliquement d'en haut.

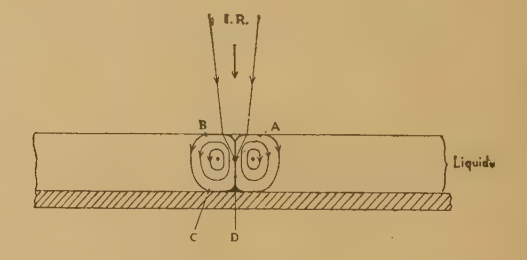


Fig. 2.

Supposons maintenant que le corps émetteur dont on veut obtenir l'image I. R., soit ponctuel. On voit alors, dans la cuvette, à l'endroit A (*fig.* 2) où se concentre le rayonnement I. R., des particules monter à la surface, puis redescendre, après un petit parcours horizontal. Il se forme des tourbillons dans le liquide tels que le montre la figure 2.



Fig. 3. — « Photographie infrarouge » du filament de carbone d'une lampe à incandescence dans de l'alcool amylique contenant de la poudre d'aluminium.



Fig. 4. — « Photographie infrarouge » du filament de carbone d'une lampe à incandescence dans une solution de pétrole-picéine.

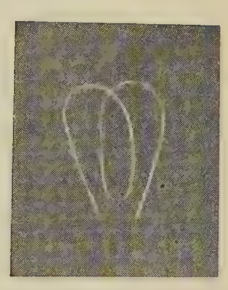


Fig. 5. — Photographie ordinaire du même filament.



Fig. 6. — « Photographie infraronge » du filament de carbone d'une lampe à incandescence dans une solution de pétrole-picéine.

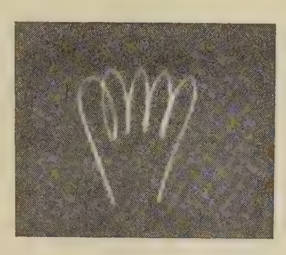


Fig. 7. — Photographie ordinaire du même filament.

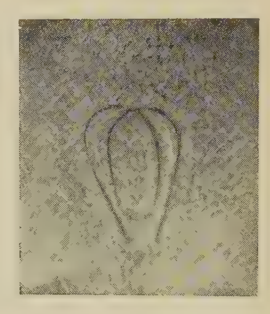


Fig. 8. — « Photographie infrarouge » (filament de carbone) montrant le rassemblement des particules de picéine.

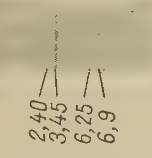


Fig. 9. — « Photographie infrarouge » des bandes d'absorption d'une solution de pétrole-picéine. Bande vers 2,4 μ, 3,45 μ, 6,25 μ et 6,9 μ.

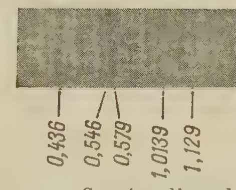


Fig. 10. — Spectre d'une lampe à vapeur de Hg de 0,436-1,129 μ avec optique en verre obtenu avec une solution de pétrole-picéine.

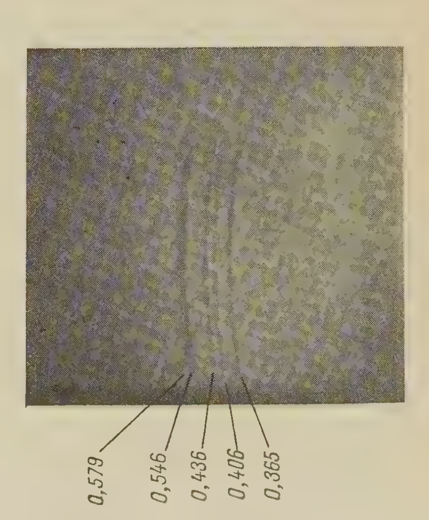


Fig. 11. — Spectre d'une lampe à vapeur de Hg de 0,579-0,365 μ avec optique en quartz obtenu dans une solution de pétrole-picéine.

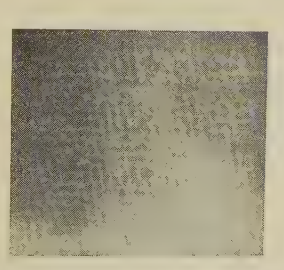


Fig. 12. — « Photographie infrarouge » d'une baguette de verre à 60° (température environnante, 20°) dans une solution de pétrole-picéine.

Le mouvement des particules peut être observé à l'œil nu, ou mieux, par le procédé suivant. On se sert d'une suspension contenant très peu de particules, afin de pouvoir suivre, dans un microscope à faible grossissement, le parcours des différentes particules. On projette, dans la cuve, l'image I. R. d'un filament incandescent rectiligne et l'on dirige l'axe optique du microscope parallèlement à l'axe de l'image du filament. Dans ce cas, on voit directement le mouvement des particules tel qu'il est représenté par la figure 2. En observant sous des angles différents, on constate que les feuillets d'aluminium se placent toujours tangentiellement aux lignes de mouvement.

Lorsque la suspension contient des particules de grandeurs différentes, on s'aperçoit que les plus petites sont entraînées continuellement aussi longtemps que dure l'irradiation. La vitesse est grande au-dessus du point d'irradiation A, puis elle va en diminuant en suivant la trajectoire ABCD pour être augmentée entre D et A où le jeu recommence.

Les particules les plus grandes sont déposées au fond de la cuvette entre C et D. Enfin, les particules moyennes restent déposées au point D. Elles forment, en s'accumulant, l'image I. R. de l'objet émetteur en question. Comme le point D se trouve exactement dans la verticale sous A, les paillettes qui s'y déposent ont tendance à remonter vers A. Elles prennent donc une position presque verticale. Par conséquent, éclairées par une lumière qui vient obliquement d'en haut et qu'elles arrêtent, elles apparaissent ainsi en noir, tandis que celles qui reposent au fond de la cuvette réfléchissent la lumière vers l'observateur et apparaissent en argenté.

En résumé, on aura donc une image en noir sur un fond continu argenté. Cette image est très nette comme le montre la figure 3 (*voir* planche hors texte) qui est la photographie ordinaire de l'image I. R. d'une lampe à filament de carbone.

La question de la sensibilité du procédé sera étudiée aux paragraphes 7, 8 et 10.

4. **Autre réalisation.** — En dehors des résultats obtenus avec des suspensions d'aluminium dans l'alcool amylique, nous avons eu de très bons résultats avec des suspensions de picéine dans une solution de pétrole-picéine.

Préparation et utilisation des solutions. — La recette suivante nous a donné des solutions à sensibilité maximum : à 100 cm³ de pétrole (provenance : Péchelbronn, densité 0,81), on ajoute environ 15 g de picéine. On chauffe dans un erlenmeyer jusqu'à ébullition en agitant. La solution refroidie à environ 60-80° sera filtrée sur coton hydrophile. Le filtrage a pour but de ne laisser passer que les plus fines particules en suspension. La solution épaisse ainsi obtenue (solution A), sert de réserve et se conserve pendant des mois.

Lorsqu'on veut préparer une solution sensible aux irradiations I. R., par exemple dans une cuvette de 5 × 5 cm de base, on verse environ 10 gouttes de la solution A (d'abord bien agiter) dans la cuvette, puis on ajoute du pétrole jusqu'à obtention d'une couche de 1-1,5 mm de hauteur. En agitant doucement plusieurs fois, on obtiendra une suspension bien homogène. Les quantités indiquées sont choisies de façon que la couche de sensibilité optima de 1-1,5 mm d'épaisseur soit encore transparente à la lumière visible.

La solution doit reposer maintenant quelques heures avant usage, de préférence à l'endroit d'utilisation afin de permettre la répartition uniforme de la température. Pendant ce temps, les particules de picéine suspendues se poseront au fond de la cuvette. Il sera donc nécessaire d'agiter encore une fois la cuvette immédiatement avant d'y projeter l'image I. R.

Pendant sa non-utilisation, la cuvette sera recouverte d'une plaque de verre pour éviter l'évaporation. Il importe de verser d'abord la solution A dans la cuvette, puis le pétrole. Si l'on agit en sens inverse, la suspension est presque totalement insensible. On observera les images dans la cuvette en éclairant celle-ci par le bas par une source lumineuse filtrée pour l'I. R.

5. **Images I. R. de filaments de carbone incandescents.** — Les figures 4 et 6 (voir planche hors texte) sont des reproductions en grandeurs naturelles d'images I. R. de lampes à filaments de carbone incandescents. Le dispositif expérimental était le suivant (*fig.* 13). L'image du filament L obtenue

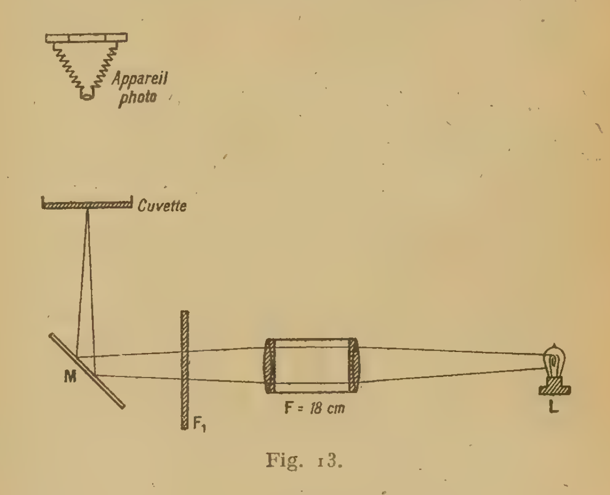


Fig. 13.

par l'objectif F (objectif Krauss, ouverture 1 : 6, $f = 18$ cm) est renvoyée, par le miroir M argenté à sa surface, de bas en haut dans la solution de la cuvette K. La grandeur de l'image par rapport à l'objet est de 1 à 3. En F_1, se trouve un filtre I. R. (verre noir) qui diminue d'environ 50 pour 100

l'émission totale I. R. de la lampe. L'appareil photographique se place au-dessus de la cuvette et l'éclairage nécessaire s'obtient également par réflexion sur le miroir M avec une lampe à arc filtrée avec une solution SO_4Cu de 10 cm d'épaisseur. Temps d'exposition, 25 s. Le temps de formation de l'image I. R. dans la cuvette reste inférieur à 1 s.

Les figures 5 et 7 (*voir* planche hors texte) sont obtenues en remplaçant la cuvette par un verre dépoli et en enlevant le filtre F_1. Ce sont donc des photographies de l'image des filaments sur le verre dépoli. La figure 4 représente l'image I. R. du filament d'une lampe à incandescence de 110 V brûlant avec 0,63 A; la figure 6 représente celui d'une lampe de 220 V avec 0,44 A.

La figure 8 est l'image I. R. du même filament que celui de la figure 4. Elle met en évidence le rassemblement des particules de picéine à l'endroit de l'irradiation par les mouvements qui se forment dans le liquide. La durée d'irradiation était ici, beaucoup plus longue, 25 s, avec une intensité plus faible, 0,25 A. En plus, l irradiation a été commencée seulement 1 min après la mise en place de la cuvette, de sorte que la solution commençait déjà à perdre son homogénéité sous l'influence du rayonnement thermique des environs. Par suite de l'irradiation très longue, on voit très bien, sur l'image, le rassemblement des particules du voisinage de l'endroit irradié : il s'est formé autour de l'image du filament une zone presque dépourvue de particules de picéine. Lorsque deux parties du filament se trouvent assez près l'une de l'autre, le milieu entre elles sera particulièrement pauvre en particules de picéine, parce qu'il est obligé de fournir des particules vers deux côtés. Le trait blanc entre les fils de la figure 8 montre clairement cet endroit. Ces traits blancs se voient déjà sur la figure 6.

6. **Images de la partie I. R., visible et ultraviolette du spectre.** — *a. Spectre I. R.* — La sensibilité du système dépend à la fois de l'action et du nombre des ondes sensibles. L'étude de la sensibilité de la solution pour les différentes longueurs d'ondes du spectre fera l'objet du présent chapitre.

Nous avons d'abord étudié la partie I. R. du spectre avec le dispositif de la figure 14. L'image du filament d'une lampe Nernst N (110 V, 1 A) a été formée à l'aide d'un miroir concave métallique M_1 sur la fente E d'un spectrographe I. R. Les rayons partant de là tombent sur un deuxième miroir concave M_2, traversent le prisme en sel gemme (60°, 5 × 5 cm) et sont dirigés par le miroir plan S, incliné de 45° vers le haut, sur le miroir parabolique M_3 de façon qu'il se forme un spectre dans la cuvette K. Si la fente a une largeur de 0,2 mm, on aperçoit, après très peu de temps, quatre bandes (*fig.* 9 de la planche) qui correspondent, d'après l'étalonnage de l'appareil, aux longueurs d'onde 2,4 μ, 3,45 μ, 6,45 μ et 6,9 μ. Quoique l'irradiation ait été faite avec un spectre continu, il se forme des bandes. Cela s'explique, comme nous allons le montrer, par le fait que la solution pétrole-picéine absorbe la

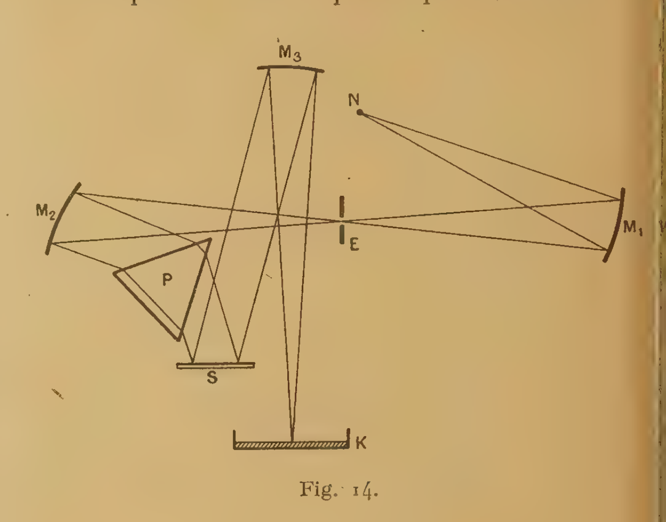


Fig. 14.

lumière uniquement pour des longueurs d'ondes correspondant à ces quatre bandes. L'intensité de ces bandes dépendra : 1° de l'intensité de la lumière incidente; 2° du pouvoir absorbant de la solution pétrole-picéine. La figure 9 est une photographie en

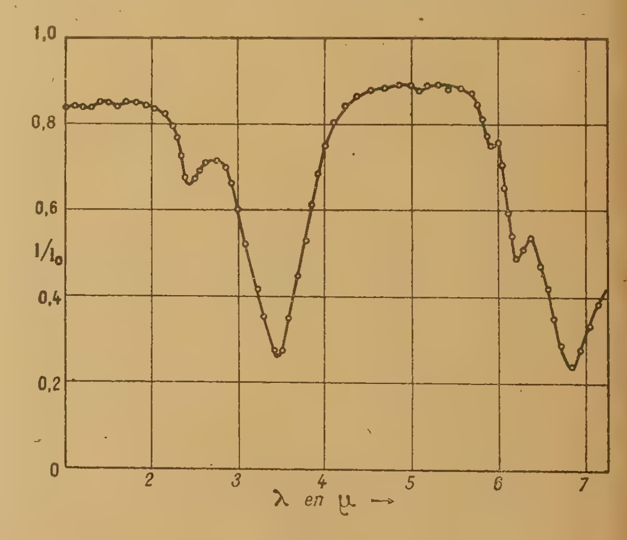


Fig. 15.

grandeur naturelle. Les bandes plus intenses vers 2,4 μ et 3,45 μ apparaissent déjà après une irradiation d'environ 6 s; les bandes faibles vers 6,25 μ et 6,9 μ seulement après environ 25 s.

Il est probable que la longueur d'onde des bandes observées coïncide avec les bandes d'absorption de la solution pétrole-picéine, parce que l'échauffement maximum d'une solution se fera aux endroits où se

trouvent les plus fortes bandes d'absorption. A titre de contrôle, on a mesuré le spectre I. R. d'une solution pétrole-picéine dans une cuvette de mica de 0,25 mm d'épaisseur. La figure 15 montre le résultat. Il y a des bandes d'absorption vers 2,45 μ, 3,5 μ (forte), 6,3 μ et 6,9 μ (forte) qui coïncident, à la détermination des longueurs d'onde près, avec les bandes observées. Il existe encore une faible bande d'absorption vers 6,0 μ, dont l'intensité trop faible ne permet probablement pas l'apparition dans l'image I. R. de la solution.

Dans le prochain chapitre, nous tiendrons compte, plus particulièrement, des données quantitatives de la figure 15.

b. Images d'un spectre de raies. — On a formé le spectre d'une lampe à vapeur de mercure à travers un prisme en verre (60° et 5 × 5 cm) dans la cuvette contenant la solution de pétrole-picéine. La largeur de la fente d'entrée était de 0,1 mm environ. Après 5 s d'irradiation, on a vu apparaître l'image des raies 0,579 μ, 0,546 μ et 0,436 μ et, après 1,5 mn. environ, les raies I. R. vers 1,0139 μ et 1,129 μ. La figure 10 représente une photographie de ces raies après 2 min d'irradiation. Ce temps d'exposition trop long pour les bandes de 0,572 μ à 0,431 μ les a rendu floues. Les solutions pétrole-picéine sont donc également sensibles dans la partie visible du spectre.

Étudions maintenant la sensibilité dans la partie ultraviolette du spectre. Avec un petit spectrographe en quartz (60°, 2 × 2 cm), on projette le spectre d'une lampe à vapeur de mercure sur la solution. Après 10 s d'irradiation se montrent, à côté des raies sus-indiquées du spectre visible, les deux raies 0,406 μ et 0,365 μ. La prolongation du temps d'exposition ne fait plus rien apparaître au delà de 0,365 μ. La figure 11 représente une photographie après 10 s d'irradiation.

7. Sensibilité absolue des solutions pétrole-picéine vers 2,4 μ et 3,45 μ. — La marche des opérations a été la suivante : on a commencé à déterminer le temps qui s'écoule depuis le début de l'irradiation jusqu'à la formation de l'image des bandes vers 2,4 μ et 3,45 μ, en fonction de la largeur de la fente d'entrée du spectrographe. Ensuite, on a déterminé, pour ces mêmes largeurs de la fente, les déviations du galvanomètre obtenues avec une pile thermoélectrique, placée à l'endroit de la cuvette. Et, enfin, on a étalonné la pile thermoélectrique avec une lampe Hefner. De cette manière, il est possible d'indiquer la sensibilité absolue de la solution dans le domaine d'une forte bande d'absorption.

Sur la figure 16 est marqué en secondes le temps nécessaire à la formation des images des bandes vers 2,4 μ et 3,45 μ en fonction de la largeur de la fente d'entrée du spectrographe. On voit qu'il faut environ 13 s pour que l'image se forme, avec une fente large de 0,1 mm. Les images des deux bandes apparaissent à peu près simultanément; en conséquence, les courbes correspondant aux bandes de 2,4 μ et 3,45 μ se superposeront. La cuvette est

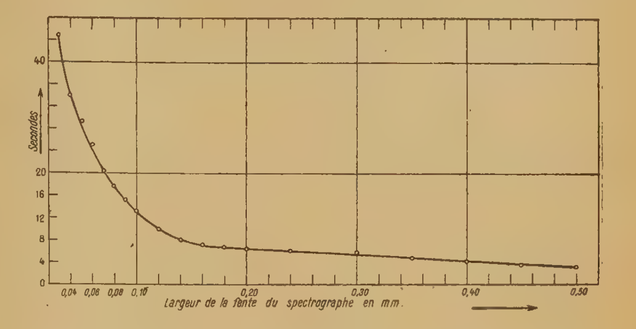


Fig. 16.

ensuite remplacée par une pile thermoélectrique très sensible (Kipp et Zonen) à fente réglable. On a donné, à cette fente, la même largeur que celle de l'image de la bande d'absorption 3,45 μ de la figure 9 estimée à 0,35 mm. Le Tableau II donne, dans les colonnes 2 et 3, les déviations du galvanomètre réduites à 1 m pour différentes largeurs de la fente d'entrée du spectrographe.

TABLEAU II.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Largeur de la fente (en mm).	Déviation du galvanomètre		Flux en 10^{-7} watt pour		Temps pour la formation de l'image (en sec).
	(1) en mm, pour $\lambda = 2\mu,4$.	(2) en mm, pour $\lambda = 3\mu,45$.	$\lambda = 2\mu,4$.	$\lambda = 3\mu,45$.	
0,03	0,50	0,60	1,15	1,41	45
0,04	0,97	1,22	2,23	2,81	34
0,05	1,4	2,21	3,21	5,1	28,5
0,06	2,2	2,9	5,06	6,7	24
0,10	4,0	6,3	9,2	14,5	13
0,20	11,7	16,3	26,9	37,5	6,5
0,30	15,0	27,3	34,5	62,9	5,5
0,50	30,0	48,5	69,0	113,0	3

La pile thermoélectrique s'étalonne alors d'une façon absolue, à l'aide d'une lampe Hefner placée à 1 m de distance. Avec une fente large de 0,35 mm et haute de 10 mm, la déviation du galvanomètre était de 1 mm pour $2,3 \cdot 10^{-7}$ W. (W = watt).

Dans le Tableau II, on a indiqué, dans les 4e et 5e colonnes, le flux en 10^{-7} W pour les différentes largeurs de la fente du spectrographe. Dans la 6e colonne sont marqués, en se servant de la figure 16, les temps nécessaires à la formation de l'image.

Sur la figure 17, on a marqué en plus la courbe, pour $\lambda = 2,4\ \mu$, représentant le temps de formation de l'image (colonne 6 du Tableau II) en fonction du flux (Tableau II, colonne 5). On en déduit que le temps nécessaire à la formation de l'image est de 7 s environ pour un flux, de 25.10^{-7} W.

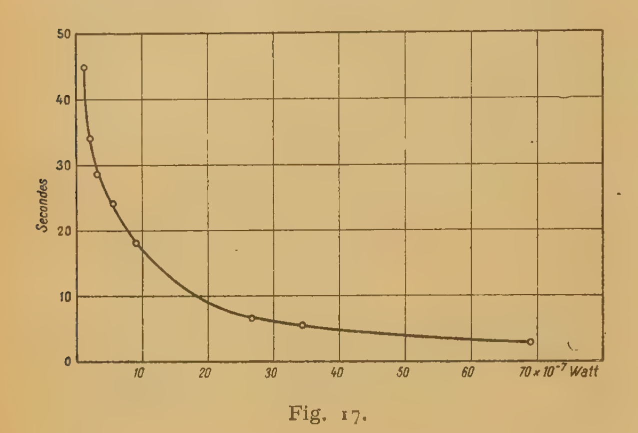


Fig. 17.

Pour rendre visible l'image dans la cuvette, il faut l'irradiation d'une certaine quantité d'énergie, c'est-à-dire un flux déterminé pendant un certain temps. Une pile thermoélectrique, par contre, ne réagit que sur le flux. Il n'est donc guère possible de comparer directement la sensibilité de la solution pétrole-picéine avec celle de la pile thermoélectrique, à moins de tenir compte de la période du galvanomètre, qui était de 7 s pour le galvanomètre Zernicke Zc employé. Comme à 1 mm de déviation correspond un flux de $2,3.10^{-7}$ W, il tombe pendant ces 7 s sur la pile thermoélectrique une quantité d'énergie de $7 \cdot 2,3.10^{-7}$ joules. A la sensibilité de la pile thermoélectrique de $2,3.10^{-7}$ correspond donc une quantité d'énergie de $7 \cdot 2,3.10^{-7}$ joules. Le raisonnement que nous venons de faire nous permet de comparer la sensibilité de la solution pétrole-picéine avec celle de la pile thermoélectrique.

Nous avons déduit plus haut de la figure 17 que, pour le flux de 25.10^{-7} W, le temps nécessaire à la formation de l'image est d'environ 7 s. Pendant ce temps, la solution reçoit une quantité d'énergie de $7 \cdot 25.10^{-7}$ s; cette quantité représente à peu près 11 fois la quantité d'énergie correspondant à la sensibilité du galvanomètre. Cela veut dire que la sensibilité de la pile thermoélectrique est à peu près 11 fois plus grande que la sensibilité de la solution pétrole-picéine.

La hauteur de l'image des bandes d'absorption, ainsi que la hauteur de la fente de la pile thermoélectrique étaient de 1 cm. On peut recouvrir la fente d'entrée de façon à diminuer la hauteur de l'image à 1 mm, sans en diminuer la bonne visibilité. L'image d'une bande d'absorption de 1 mm de hauteur est tout aussi bien visible que celle qui a 1 cm de hauteur. En réduisant, par contre, la hauteur de la fente d'une thermopile de 1 cm à 1 mm, on diminue sa sensibilité de 10 fois. Nous avons vu que la sensibilité de la pile thermoélectrique était d'environ 11 fois celle de la solution de picéine avec une fente de 1 cm de hauteur, par conséquent avec une fente de 1 mm de hauteur, la sensibilité des deux dispositifs est à peu près la même.

On peut encore poser la question de la sensibilité de la solution de picéine de la façon suivante : quel est le plus petit flux de rayonnement encore décelable ? Le Tableau II donne, comme réponse, $1,15.10^{-7}$ W. L'image se forme alors après 45 s. Lorsqu'on diminue la hauteur de la fente à 1 mm, on peut encore déceler la dixième partie de ce flux, soit $0,12.10^{-7}$ W.

La pile thermoélectrique ne répond qu'au flux qui correspond à sa sensibilité, c'est-à-dire $2,3.10^{-7}$W. Il est donc possible de déceler, avec la solution de picéine, un flux qui est 2,3 : 0,12, c'est-à-dire presque 20 fois plus faible. D'après cette manière de voir la solution de picéine est environ 20 fois plus sensible que la pile thermoélectrique.

En général, la solution de picéine reste homogène pendant 30 à 60 s, par conséquent, il faut avoir recours à des temps de formation de l'image inférieurs à 45 s. Nous avons déjà mentionné que, normalement, il faut 10 à 15 s pour la formation de l'image. On déduit, du Tableau II, pour un temps de 13 s, un flux de $9,2.10^{-7}$ W. Cela représente $0,92.10^{-7}$ W pour une hauteur de fente de 1 mm. La sensibilité par rapport à la pile thermoélectrique est de 2,3 : 0,92, c'est-à-dire encore 2,5 fois plus grande.

En résumé, on peut dire : *en travaillant normalement, la sensibilité de la solution pétrole-picéine est le double de la sensibilité de la pile thermoélectrique. La solution pétrole-picéine peut déceler un flux de rayonnement jusqu'à 20 fois plus petit qu'une pile thermoélectrique très sensible avec un galvanomètre très sensible, mais seulement après une irradiation assez longue. Avec le même temps d'irradiation* (7 s), *la solution de pétrole-picéine et la pile thermoélectrique possèdent la même sensibilité.*

8. **Sensibilité pour un objet émetteur à faible température.** — Le flux I. R. total d'un corps émetteur dépend de sa température. Quelle sera la température minimum de ce corps placé à une distance donnée de la cuvette, pour obtenir encore une image ? A cet effet, nous avons chauffé à une température donnée par un courant d'air chaud une tige de verre (un thermomètre) fixé verticalement.

Les rayons I. R. émis par cette tige puis concentrés par un miroir concave (diam. = 10 cm, $f = 23$ cm), ont été dirigés par un miroir dans la cuvette. Les distances ont été choisies de façon qu'objet et image aient la même grandeur. C'est ainsi que nous

avons pu déterminer la température minimum permettant la formation d'une image, et le temps en fonction de la température nécessaire pour la formation d'une image. Ensuite, nous avons remplacé la cuvette par la pile thermoélectrique (fente, 1 mm) pour déterminer les déviations du galvanomètre, l'échelle étant à 1 m de distance. On a déterminé ainsi les flux pour différentes températures.

Le Tableau III reproduit les déviations du galvanomètre et avec elles les flux réduits pour une fente de 0,35 mm de largeur, afin de permettre une comparaison avec les recherches spectrales. Les valeurs indiquées se rapportent à une température extérieure d'environ 20° C.

TABLEAU III.

Température du thermomètre (°C.)	Temps jusqu'à la formation de l'image.	Déviation du galvanomètre (en mm).	Flux en 10^{-7} watt pour une hauteur de l'image de 1 cm.	1 mm.
30.......	3′00″	2,0	4,6	0,5
35.......	2,30	4,0	9,2	0,9
40.......	2,00	6,0	13,8	1,4
47.......	1,30	7,6	17,6	1,7
60.......	0,30	17,0	39,0	3,9
80.......	0,20	25,9	59,3	5,9

La figure 12 de la planche hors texte montre l'image I. R. du thermomètre à 60°. On déduit du tableau que l'image est formée au bout de 30 s.

Le tableau montre la grande sensibilité du dispositif également pour la photographie I. R. des corps à faibles températures (*cf.* § 15).

9. **Épaisseur de la couche du liquide et augmentation de la sensibilité.** — Nous avons trouvé empiriquement que l'épaisseur la plus favorable de la couche pétrole-picéine pour la formation des images était de 1 à 1,5 mm. Il faut se demander quelle fraction de l'énergie sera absorbée par cette épaisseur (1-1,5 mm) de la couche. Si toute l'énergie était absorbée, il serait impossible d'augmenter la sensibilité en ajoutant, par exemple, au pétrole des substances très absorbantes.

En partant du spectre d'absorption de la solution pétrole-picéine de 0,25 mm d'épaisseur (*fig.* 15), on peut calculer les coefficients d'absorption K pour les différentes bandes d'absorption, et en déduire l'épaisseur de la couche qui absorberait toute l'énergie irradiée.

D'après la figure 15, la transmission $\frac{I}{I_0}$ à 3,5 μ est de 0,265. On sait que $\frac{I}{I_0} = C^{-Kd}$, K étant le coefficient d'absorption, d l'épaisseur de la couche, et,

$$\operatorname{colog}\frac{I}{I_0} = \frac{1}{\log e}Kd = \frac{1}{2,303}Kd. \tag{1}$$

Avec

$$\frac{I}{I_0} = 0,265 \qquad \text{et} \qquad d = 0,25,$$

on trouve une valeur de $K = 5,36\ \text{mm}^{-1}$.

On peut calculer maintenant l'épaisseur de la couche qui absorbe presque toute l'énergie (jusqu'à 1 : 1000).

On doit donc avoir

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1000}.$$

En mettant cette valeur dans l'équation (1) et avec $K = 5,36$, on trouve $d = 1,3$ mm.

L'épaisseur d'une couche de 1,3 mm, qui possède à peu près une sensibilité optimum, absorbe donc la presque totalité de l'énergie. Pour $\lambda = 2,45\ \mu$, la figure 15 donne une transmission $\frac{I}{I_0} = 0,66$. Ce qui conduit à un coefficient d'absorption $K = 1,66$. Pour une couche épaisse de 1,5 mm, il sera absorbé pour ces longueurs d'onde environ 90 pour 100 de l'énergie totale.

Les données sont toutes différentes pour une longueur d'onde où l'absorption est très faible, et où presque toute l'énergie passe à travers une couche de 1,5 mm d'épaisseur. Par conséquent, dans l'exemple de la solution pétrole-picéine employée, seules des longueurs d'onde de $\lambda = 2,45\ \mu$, 3,5 μ, 6,2 μ et 6,9 μ étaient actives. Mais il serait important de pouvoir se servir de toutes les longueurs d'onde. Ceci pourrait se faire en ajoutant, par exemple, au pétrole, des substances absorbantes. Dans le paragraphe 15, nous allons rencontrer un autre procédé qui permet d'employer intégralement toutes les λ, de sorte que nous n'insistons pas davantage sur ce point.

Manuscrit reçu le 1er juillet 1946.

ANALYSEUR D'AMPLITUDE AUTOMATIQUE PAR NUMÉRATION POUR CHAMBRE D'IONISATION A AMPLIFICATEUR PROPORTIONNEL

Par T. KAHAN et A. KWARTIROFF.

Sommaire. — Description d'un dispositif dont l'objet est de trier et de compter automatiquement des impulsions de tension en fonction de leur énergie.

Une méthode classique pour étudier l'énergie de particules ionisantes consiste à leur faire traverser une chambre d'ionisation ou un compteur Geiger-Müller proportionnels, à enregistrer les impulsions produites sur une bande sensible à l'aide d'un oscillographe et à dénombrer ces impulsions en fonction de leur amplitude (énergie). L'inconvénient majeur du système ci-dessus est la nécessité d'enregistrer les impulsions sur une bande sensible, de la développer et de dénombrer les élongations produites en les classant suivant leur grandeur. Un autre inconvénient réside dans le faible pouvoir séparateur de ce système.

Notre dispositif a pour objet de lever les inconvénients inhérents aux systèmes existants en substituant à l'enregistrement sur bande sensible une

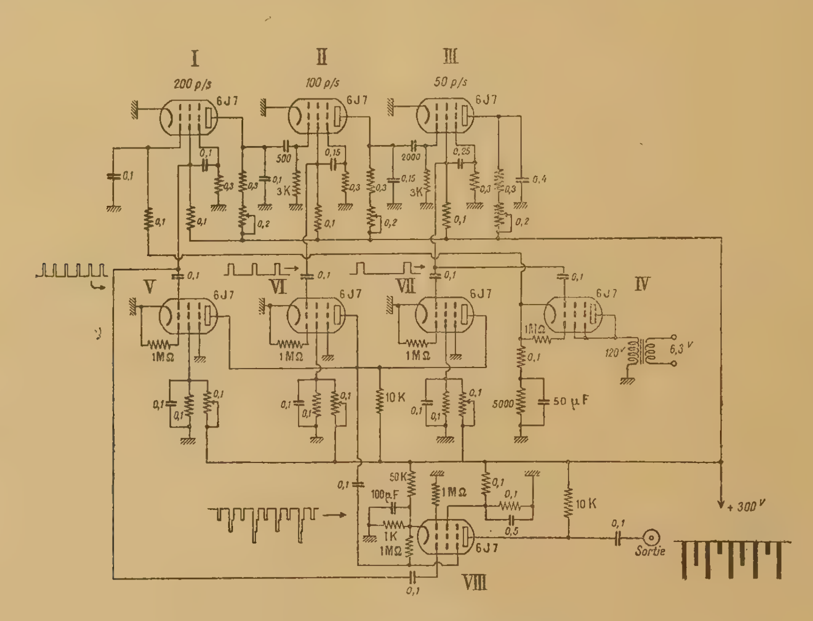


Fig. 1. — Générateur d'impulsions.

numération directe et automatique du nombre d'impulsions produites en fonction de leur énergie. Il est basé sur le principe suivant : Supposons que nous ayons à enregistrer N impulsions comprises dans une certaine bande d'énergie. On peut décomposer cette bande en n bandes partielles 1, 2, ..., n, chacune correspondant à une tension $V_1, V_2, \ldots, V_n$. A chaque bande partielle, nous faisons correspondre un étage analyseur-sélecteur ne laissant passer que l'impulsion correspondante. Ainsi, à la $k^{\text{ième}}$ bande correspondra l'amplitude V_k et l'étage analyseur correspondant ne laissera passer que l'impulsion ayant pour amplitude $V_k \pm \varepsilon$, ε étant aussi petit que l'on veut, de l'ordre de quelques pour cent

de V_k. A chaque étage se trouve associé un numérateur mécanique (dans notre exemple, il y a n numérateurs). On voit l'avantage d'un dispositif de ce genre. A chaque numérateur correspond une énergie définie à ε près et l'on n'a qu'à relever le nombre de coups correspondants pour connaître à la fois le nombre d'impulsions et leur énergie.

Nous avons été ainsi amenés à construire d'abord un générateur d'essai fournissant des impulsions rectangulaires de trois amplitudes différentes. Il se composé de trois étages d'oscillateurs à relaxation.

Ces trois oscillateurs I, II et III (*fig.* 1) sont du type à relaxation à pentode, dont les circuits de plaque sont le siège d'une tension à dents de scie et dont les circuits d'écran donnent naissance à des impulsions rectangulaires. L'oscillateur I, à 200 p : s, synchronise par chaque seconde impulsion l'oscillateur II à 100 p : s, qui, à son tour, synchronise par chaque seconde impulsion le générateur III à 50 p : s. La marche régulière des trois oscillateurs est assurée par la pentode IV qui stabilise, dans le temps, la phase du générateur I par rapport au

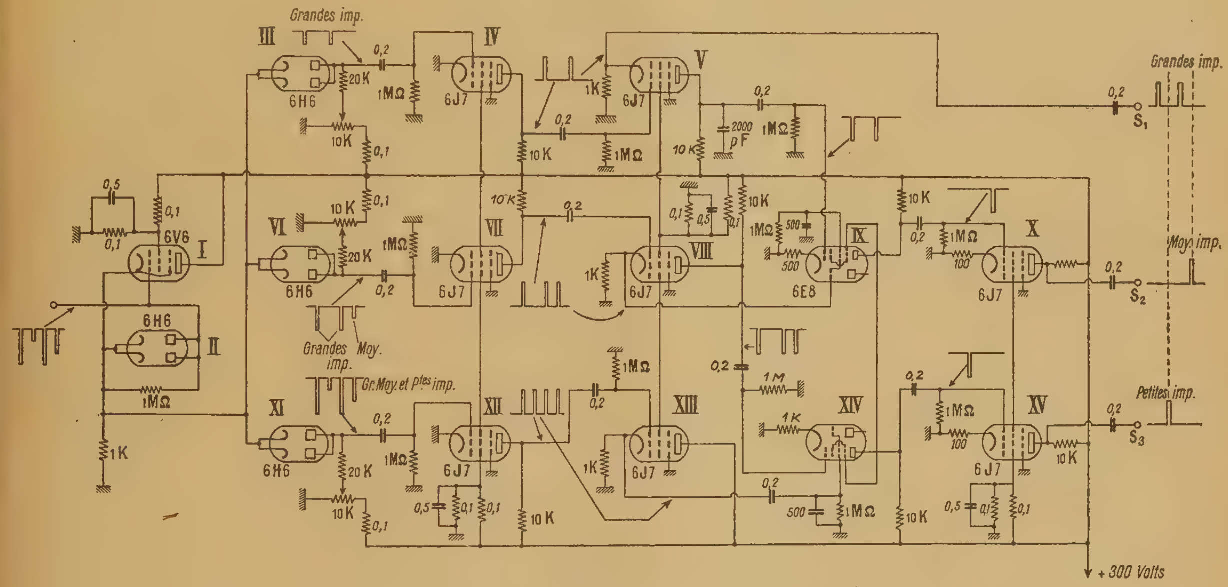


Fig. 2. — Sélecteur d'impulsions d'amplitudes différentes.

secteur. Chacune des impulsions rectangulaires issues des circuits écran des trois oscillateurs est envoyée dans la pentode amplificatrice correspondante (V, VI et VII respectivement). Les impulsions ainsi amplifiées sont additionnées en amplitude par superposition dans l'impédance commune (10 kΩ). Ce mélange est appliqué ensuite à la grille suppresseuse de la pentode VIII. Cette pentode VIII est polarisee par son circuit cathodique de manière à être bloquée en permanence. Elle n'est débloquée que par les impulsions rectangulaires provenant directement de l'oscillateur I et appliquées à la grille de commande de ce même tube. Les impulsions superposées issues des trois amplificatrices modulent (par variation de la pente de la grille suppresseuse), les impulsions rectangulaires appliquées à la grille de commande. On obtient ainsi, à la sortie, la succession d'impulsions négatives représentées sur la figure 1. Ce générateur a été conçu en vue de réaliser des impulsions rectangulaires de même durée.

Les impulsions engendrées par le générateur d'impulsions sont envoyées dans le dispositif analyseur-sélecteur proprement dit, afin d'y opérer la séparation des impulsions les unes des autres suivant leurs amplitudes.

La figure 2 représente le schéma de montage de l'analyseur-sélecteur à trois étages discriminateurs.

La fonction de la diode d'entrée II est de créer un niveau de référence stable (zéro); elle est couplée aux étages suivants à l'aide d'un étage cathodique I pour obtenir une basse impédance. Grâce à une polarisation convenable, la diode III ne laisse passer que les grandes impulsions pour les transmettre à la pentode écrêteuse-amplificatrice IV qui, recevant sur sa grille des impulsions négatives, les restitue amplifiées sous forme d'impulsions positives rectangulaires. Ces impulsions positives sont ensuite appliquées à la pentode V qui envoie, d'une part, les impulsions sous forme positive à la sortie S_1 où vient se brancher le circuit de comptage du numérateur mécanique enregistrant les grandes impulsions. D'autre part, ces mêmes impulsions issues de la plaque de V mais sous forme négative sont appliquées au tube IX où elles suppriment les grandes impulsions positives qui ont été transmises en même temps que les impulsions moyennes à

l'aide de la diode VII (convenablement polarisée pour ne transmettre que les grandes et moyennes impulsions), de l'écrêteuse-amplificatrice VII, de la pentode (inverseuse) VIII. On saisit ainsi sur le vif le mécanisme de suppression, dans le tube IX, des grandes impulsions au moyen des grandes impulsions négatives issues du circuit plaque de la pentode V. La grille de la pentode X ne sera donc attaquée que par l'impulsion « moyenne » négative. Elle sera ainsi restituée, amplifiée, mais sous forme positive par le tube X pour être envoyée en S_2, au circuit numérateur associé aux impulsions moyennes. Par un mécanisme tout à fait analogue, la série des grandes, moyennes et petites impulsions sera transmise à la diode XI (début de la voie des petites impulsions). Ces quatre impulsions négatives d'amplitudes différentes à l'entrée, quitteront la pentode-amplificatrice XII sous forme positive, et avec une égale amplitude, et seront appliquées, après passage par la pentode XIII, à la grille du tube triode-hexode XIV où les impulsions « grandes » et « moyennes » seront supprimées grâce à l'application simultanée, sur la première grille, des « grandes » et « moyennes » impulsions issues sous forme négative de la pentode VIII. On aura ainsi, à la sortie de XIV, une « petite » impulsion négative qui sera restituée, amplifiée, sous forme positive par la pentode XV pour être acheminée, en S_3, au circuit numérateur enregistrant seulement les « petites » impulsions.

Nous avons étudié ces phénomènes à l'oscillographe cathodique et avons pu observer le bon fonctionnement du dispositif décrit. Cet appareil, sous sa forme actuelle, ne se prête parfaitement qu'à la séparation d'impulsions de forme rectangulaire. Un dispositif plus perfectionné est actuellement à l'étude qui va permettre, entre autres, de séparer des impulsions de forme quelconque.

Manuscrit reçu le 26 juillet 1946.

LOI DE VARIATION DE LA TENSION SUPERFICIELLE AVEC LA TEMPÉRATURE

Par EDDY MEZGER.

Sommaire. — Étude purement thermodynamique. En admettant que la variation d'entropie pour la substance qui passe de l'intérieur du liquide à la surface soit nulle au zéro absolu, et en tenant compte du fait que la tension superficielle γ est nulle au point critique, on obtient, pour sa loi de variation en fonction de la température,

$$\gamma = \frac{U_0 N^{\frac{2}{3}} (1 - \theta^2)}{\left(v^{\frac{1}{3}} - l\right)^2},$$

où U_0 est la variation d'énergie interne si une molécule passe, au zéro absolu, de l'intérieur à la surface, N le nombre d'Avogadro, θ la température réduite $\frac{T}{T_c}$, v le volume occupé par une molécule-gramme et l une constante, homogène à une longueur et qui se déduit de la mesure de γ à deux températures différentes.

La formule est bien vérifiée (à moins de 1 pour 100 près) dans un large intervalle (— 8 à 130° dans le cas de l'eau) par les données des tables pour des liquides aussi différents que l'eau, le benzène, le mercure. Calcul de l'influence de la pression. Le diamètre moléculaire qui intervient dans l'ensemble de la théorie est proportionnel à la racine cubique du volume critique.

I. — Formule fondamentale des tensions superficielles.

Les formules qui donnent la variation de la tension superficielle d'un liquide avec la température (formules de Van der Waals, d'Eotvös, de Mac Leed ou de Sugden) sont toutes d'ordre expérimental et n'ont aucune base théorique sérieuse.

La formule que je propose ci-dessous a une base théorique précise qui relève de l'application des formules classiques de la Thermodynamique et qui repose sur une hypothèse simple.

L'étude présente expose la démonstration de cette formule et en contrôle la précision.

Formules de base utilisées dans cette étude. — La formule de Gibbs Helmoltz

$$U = A - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v \qquad (1)$$

(U et A désignant les variations d'énergie interne et d'énergie utilisable dans une transformation isotherme dans laquelle T et V sont les variables, T étant la température absolue et V étant le volume), se transforme comme suit.

Développons U en série

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3,$$

en nous arrêtant au troisième ordre.

L'équation de Gibbs-Helmoltz

$$T\frac{\partial A}{\partial T} - A = -U \quad \text{ou} \quad \frac{T\frac{\partial A}{\partial T} - A}{T^2} = -\frac{U}{T^2}$$

donne, en intégrant, et en confondant $\frac{\partial A}{\partial T}$ avec $\frac{dA}{dT}$,

$$\frac{A}{T} = -\int \frac{U}{T^2}\,dT + \text{const.} = \frac{U_0}{T} - \alpha \mathcal{L} T - \beta T - \frac{\gamma}{2} T^2 + a,$$

$$A = U_0 - \alpha T \mathcal{L} T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 + aT,$$

avec

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3,$$

$$\frac{\partial A}{\partial T} = -\alpha - 2\beta T - \frac{3}{2}\gamma T^2 + a - \alpha \mathcal{L} T,$$

$\frac{\partial A}{\partial T}$ est la variation d'entropie.

Portons une molécule sur la surface libre d'un liquide et appliquons les équations précédentes à cette transformation. Nous admettrons qu'*au zéro absolu, le désordre moléculaire serait le même à l'intérieur du liquide et sur la surface libre,* de sorte que la variation d'entropie serait nulle ou encore que $\frac{\partial A}{\partial T}$ serait nul au zéro absolu. Avec cette hypothèse, nous aurons $\alpha = 0$ et $a = 0$, car $\mathcal{L} 0 = -\infty$.

Remarquons la similitude entre les hypothèses faites ici et les hypothèses qui conduisent au principe de Nernst. Les hypothèses faites ici paraissent

raisonnables. Ce sont les résultats auxquels conduisent les formules obtenues qui en confirment la justesse.

Les expressions de U et A deviennent alors

$$U = U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 \ldots$$

$$A = U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 \ldots$$

Dans la plupart des cas, il suffit de se limiter aux deux premiers termes et l'on a

$$\boxed{\begin{aligned} U &= U_0 + \beta T^2; \\ A &= U_0 - \beta T^2. \end{aligned}} \qquad (2)$$

Ces deux équations seront à la base de notre étude.

Formule fondamentale des tensions superficielles. — L'hypothèse suivant laquelle $\frac{dA}{dT}$ est nul au zéro absolu entraîne que nous supposons un liquide pur, ne contenant aucune substance dissoute, aucune suspension colloïdale et que les molécules sont simples, c'est-à-dire ni associées, ni dissociées. Si la moyenne des distances intermoléculaires est r, telle que

$$v = N r^3,$$

v, volume occupé par la molécule-gramme;
N, constante d'Avogadro;

il y aura, en première approximation par centimètre carré de surface libre, $\frac{1}{r^2}$ mol.

Par ailleurs, si la tension superficielle du liquide est γ, le travail qu'il faut fournir, pour augmenter la surface libre de 1 cm², a aussi, pour valeur, γ.

De façon à pouvoir appliquer les relations (2) à la surface libre d'un liquide, faisons passer une molécule de l'intérieur du liquide sur la surface libre. La surface libre augmente en première approximation d'une surface égale à r^2 et le travail à fournir est égal à γr^2. Ce travail est égal aussi à $A = U_0 - \beta T^2$. Par conséquent,

$$A = U_0 - \beta T^2 = \gamma r^2 = \gamma \frac{v^{\frac{2}{3}}}{N^{\frac{2}{3}}},$$

d'où

$$\boxed{\gamma = \frac{(U_0 - \beta T^2) N^{\frac{2}{3}}}{v^{\frac{2}{3}}}.} \qquad (3)$$

Pour arriver à cette formule, nous avons attribué, à chaque molécule de la surface libre, une surface égale à r^2 (r étant tel que $v = Nr^3$). Cette affirmation est assez grossière. En réalité, la répartition superficielle des molécules peut être différente. Il est raisonnable de penser (ce serait déjà possible pour des sphères rigides) qu'elles sont plus serrées et occupent chacune une surface inférieure à r^2. C'est la raison pour laquelle j'écris la surface occupée par une molécule sur la surface libre, $(r - l)^2$, l étant un facteur de correction qui se détermine avec précision, comme nous le verrons par la suite.

Par suite,

$$\boxed{\gamma = \frac{(U_0 - \beta T^2) N^{\frac{2}{3}}}{\left(v^{\frac{1}{3}} - l\right)^2}.} \qquad (4)$$

Cette formule, pour l'instant, contient trois constantes.

Réduction du nombre des constantes. — La tension superficielle doit être nulle au point critique. Par suite,

$$\boxed{\beta = \frac{U_0}{T_c^2}.} \qquad (5)$$

La formule fondamentale s'écrira donc

$$\boxed{\gamma = \frac{U_0 N^{\frac{2}{3}} (1 - \theta^2)}{\left(v^{\frac{1}{3}} - l\right)^2}.} \qquad (6)$$

Détermination de la valeur du terme de correction l. — Le terme de correction l doit être tel que les constantes U_0 et β satisfassent à la formule (5). En appliquant la formule (4) à un même corps, à deux températures différentes, on a deux équations avec trois inconnues U_0, β et l. En y adjoignant la formule (5), on a un système de trois équations qui détermine l.

Il est plus commode d'opérer graphiquement.

Étude de la courbe représentative de la variation de la tension superficielle avec la température. — La courbe présente un point d'inflexion et a la forme représentée ci-dessus.

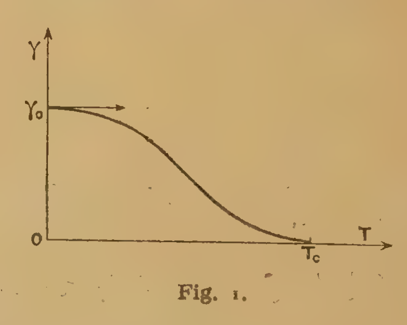


Fig. 1.

Application de la formule fondamentale à différents corps. — 1. LE BENZÈNE.

1° *Détermination des constantes :*

Température (°C.)	0	150
Tension superficielle	31,7	12,86
Volume en cm³/g	1,111	1,368
Volume critique	3,2847	
Température critique (°K.)	561,5	
l	0,624	
β	$0,571.10^{-19}$	
$\frac{U_0}{T_c^2}$	$0,571.10^{-19}$	

2° Donc,

$$\gamma = \frac{7,05(1-\theta)^2}{\left(v^{\frac{1}{3}} - 0,624\right)^2}.$$

3° *Variation de la tension superficielle avec la température.*

Température (°C.).	Tension superficielle réelle.	Densité (g/cm³).	Tension superficielle calculée.	Erreur (%).
0	31,70±0,5	0,90066	31,7	0
20	29,02±0,3	0,8790	29,05	0
30	27,70±0,3	0,8683	27,8	0
50	25,08±0,1	0,8466	25,1	0
70	22,52±0,5	0,8248	22,65	0
100	18,78±0,2	0,7927	18,95	0
150	12,86±0,2	0,7310	12,9	0
200	7,41±0,2	0,6605	7,47	0
250	2,66±0,2	0,5609	2,7	0
270	1,08±0,15	0,4984	1,13	0
280	0,42±0,1	0,4514	0,457	0
285	0,14	–	–	–
288,5	0	0,3045	0	0

2. L'eau (liquide a molécules associées). — 1° *Détermination des constantes.*

Température (°C)	0	130
Tension superficielle	75,65	52,84
Volume (cm³/g)	1	1,0694
Volume critique	3,04	
Température critique (°K)	647	
l	0,3028	
β	$1,017.10^{-19}$	
$\frac{U_0}{T_c^2}$	$1,017.10^{-19}$	

2° *Variation de la tension superficielle avec la température.*

Température (°C.).	Tension superficielle réelle.	Volume occupé (g).	Tension superficielle calculée.	Erreur (%).
—8	76,96±0,3	1	76,83	0
0	75,64±0,2	1,00013	75,634	0
10	74,22±0,05	1,00027	74,40	+0,25
20	72,75±0,05	1,00127	73,03	+0,35
30	71,18±0,05	1,00435	71,477	+0,41
40	69,56±0,05	1,0078	69,97	+0,59
50	67,91±0,05	1,0121	68,307	+0,59
60	66,18±0,05	1,0171	66,65	+0,71
70	64,42±0,1	1,0227	64,9	+0,67
80	62,61±0,1	1,0290	62,7	+0,45
90	60,75±0,2	1,0359	61,1	+0,36
100	58,85±0,2	1,0434	59,0	+0,45
110	56,89±0,2	1,0515	57,1	+0,4
120	54,89±0,2	1,06	54,95	0
130	52,84±0,3	1,0694	52,95	0

3. Le mercure. — 1° *Détermination des constantes.*

Température (°C)	20	200
Tension superficielle	471,6	431,2
Densité	13,546	13,113
Densité critique	5	
Température critique (°C)	1450	
l	0,1955	
β	$0,393.10^{-19}$	
$\frac{U_0}{T_c^2}$	$0,392.10^{-19}$	

$$\gamma = \frac{24,335 - 0,008189.10^{-3}\,T^2}{\left(v^{\frac{1}{3}} - 0,1955\right)^2}.$$

2° *Variation de la tension superficielle avec la température.*

Température (°C.).	Tension superficielle réelle.	Densité.	Tension superficielle calculée.	Erreur (%).
30	471,6	13,5463	471	0,13
40	468,2	13,4974	466,9	0,28
100	456,2	13,352	454,06	0,47
200	431,2	13,113	430,6	0,14
300	399,5	12,875	405,1	1,42
360	376,4	12,7328	388,69	3,27
1450	0	5	0	0

Remarque. — On constate :

1° une erreur de 0,13-0,14 pour 100 due à ce que le choix du terme de correction, l, aurait pu être meilleur;

2° un point où l'erreur est de 3,27 pour 100 et qui doit correspondre à une mesure effectuée sous pression. Il faudrait alors tenir compte de la pression comme nous le verrons plus loin.

4. L'ACIDE ACÉTIQUE. — 1° *Détermination des constantes.*

Température (°C)	20	200
Tension superficielle	23,46	10,08
Densité	1,0491	0,8261
Température critique (°C)	321,6	
Densité critique	0,3506	
l	—0,3183	
β	$3,18.10^{-19}$	
$\frac{U_0}{T_c^2}$	$3,18.10^{-19}$	

$$\gamma = \frac{52,552 - 0,14858.10^{-3}T^2}{\left(v^{\frac{1}{3}} + 0,3183\right)^2}.$$

2° *Variation de la tension superficielle avec la température.*

Température (°C.).	Tension superficielle réelle.	Densité.	Tension superficielle calculée.	Erreur (%).
20	23,46	1,0491	23,46	0
130	16,18	0,9235	15,71	—2,9
200	10,08	0,8261?	10,08	0
300	1,16?	0,5878?	1,648	+42?
321,6 (critique)	0	0,3506	0	0

Remarque. — Nous trouvons un point où l'erreur est de 42 pour 100. Cela correspond à une erreur expérimentale.

En effet, si nous nous rapportons aux courbes réduites des tensions superficielles publiées par M. Bauer, dans le *Journal de Physique* de novembre 1936, nous constatons que cette mesure expérimentale tombe nettement au-dessous de la courbe. Si nous relevons sur cette courbe la tension superficielle que l'acide acétique devrait avoir en ce point, il n'y a plus d'erreur par rapport à la tension superficielle calculée.

5. L'ALCOOL MÉTHYLIQUE. — 1° *Détermination des constantes.*

Température (°C)	20	100
Volume	1,2634	1,4005
Tension superficielle	23,02	14,8
Température critique (°C)	240	
Densité critique	0,2722	
l	-0,203	
β	$1,409.10^{-19}$	
$\frac{U_0}{T_c^2}$	$1,409.10^{-12}$	

$$\gamma = \frac{26,338 - T^2.10^{-4}}{\left(v^{\frac{1}{3}} \quad 0,203\right)^2}.$$

2° *Variation de la tension superficielle avec la température.*

Température (°C.).	Tension superficielle réelle.	Densité.	Tension superficielle calculée.	Erreur (%).
20	23,02	0,7915	23,018	0
100	14,80	0,7140	14,797	0
150	9,77	0,6495	9,306	—4,75
200	4,05	0,5530	3,8236	—5,6
240 (critique)	0	0,2722	0	0

Remarque. — Nous avons également relevé, dans un formulaire, une densité critique égale à 0,2327.

6. TÉTRACHLORURE DE CARBONE. — Un calcul rapide à la règle à calcul conduit à la formule suivante :

$$\gamma = \frac{4,64(1-\theta^2)}{\left(v^{\frac{1}{3}} - 0,495\right)^2}.$$

Le tableau suivant montre deux erreurs de signe contraire : —7 et +8,8 pour 100.

Température (°C.).	Tension superficielle réelle.	Densité.	Tension superficielle calculée.	Erreur (%).
20	25,68	1,5939	25,8	+0,47
80	18,71	1,4765	18,8	+0,48
100	16,48	1,4343	16,7	+1,33
150	11,21	1,3215	11,2	—0,9
200	6,34	1,1888?	5,9	—7
250	1,93	0,9980	2,1	+8,8
283,15	0	0,5576	0	0

Présence des molécules de la phase gazeuse au-dessus de la surface libre du liquide. — On peut, le plus souvent, négliger la présence de la phase gazeuse au-dessus de la surface libre. Il convient, néanmoins, de la considérer dans certains cas.

Le travail A, nécessaire pour porter une molécule M de l'intérieur du liquide sur la surface libre, est dû au travail de la force exercée sur cette molécule M par les molécules de l'intérieur du liquide. Or, il est évident que s'il y a des molécules au-dessus de la surface libre, celles-ci exerceront également une force d'attraction sur la molécule M, force dirigée en sens contraire de la précédente. Le travail A se trouve donc diminué. Or, prenons la vapeur toute seule, en dehors de la présence du liquide; nous pouvons considérer la surface qui délimite le volume occupé par la phase gazeuse comme possédant une tension superficielle γ_2. Le liquide, nous pouvons l'imaginer sans molécules gazeuses sus-jacentes, celles-ci étant enlevées au fur et à mesure de leur formation : le liquide vaporiserait constamment des molécules, mais cela n'empêcherait pas la surface libre d'exister. Soit γ_1 la tension superficielle du liquide sans vapeur sus-jacente. La tension superficielle γ de la surface libre d'un liquide surmonté de sa vapeur sera alors

$$\gamma = \gamma_1 - \gamma_2.$$

C'est un travail qui est égal à la différence de deux travaux; c'est une énergie potentielle qui est la différence de deux énergies potentielles. Or, γ_1 et γ_2 résultent de l'application de la formule (3).

Par suite,

$$\boxed{\gamma = (U_0 - \beta T^2) N^{\frac{2}{3}} \left[\frac{1}{\left(v_1^{\frac{1}{3}} - l\right)^2} - \frac{1}{\left(v_g^{\frac{1}{3}} - l\right)^2} \right]}$$

v_1 est le volume de la molécule-gramme à l'état liquide;

v_g est le volume de la molécule-gramme à l'état gazeux.

Remarquons que nous pourrons souvent négliger la présence des molécules de la vapeur et nous en tenir à la formule (3).

Quantité de chaleur à fournir pour amener une molécule sur la surface libre d'un liquide. — Pour amener une molécule de l'intérieur d'un liquide sur la surface libre, il faut fournir, non seulement un travail A, mais encore une quantité de chaleur Q. Négligeons, pour l'instant, la présence des molécules de la phase gazeuse au-dessus de la surface libre.

$$Q = U - A,$$

c'est-à-dire

$$Q_{\text{mol}} = U_0 + \beta T^2 - U_0 + \beta T^2 = 2\beta T^2 = 2 U_0 \frac{T^2}{T_c^2}$$

$$\boxed{Q_{\text{mol}} = 2\beta T^2 = 2 U_0 \frac{T^2}{T_c^2}.} \qquad (6)$$

Éliminons U_0 entre l'équation précédente et l'équation fondamentale dérivée

$$\gamma\left(v^{\frac{1}{3}} - l\right)^2 = (U_0 - \beta T^2) N^{\frac{2}{3}}$$

$$\frac{2}{3}\left(v^{\frac{1}{3}} - l\right)\gamma v^{-\frac{2}{3}} \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T} + \left(v^{\frac{1}{3}} - l\right)^2 \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T} = -2\beta N^{\frac{2}{3}} T,$$

$$Q_{\text{mol}} = 2\beta T^2, \qquad \text{d'où } \beta = \frac{Q}{2T^2}$$

$$\frac{2}{3}\left(v^{\frac{1}{3}} - l\right)\gamma v^{-\frac{2}{3}} \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T} + \left(v^{\frac{1}{3}} - l\right)^2 \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T} = -\frac{N^{\frac{2}{3}} Q}{T}.$$

Comme

$$Q_{\text{cm}^2} = Q_{\text{mol}} \times \frac{N^{\frac{2}{3}}}{\left(v^{\frac{1}{3}} - l\right)^2},$$

il vient

$$\boxed{Q_{\text{cm}^2} = -\frac{2}{3}\gamma \frac{T}{V} \frac{\mathrm{d}v_p}{\mathrm{d}T} \frac{1}{1 - \frac{l}{v^{\frac{1}{3}}}} - T\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T}} \qquad (7)$$

formule dans laquelle v est le volume de la molécule-gramme.

Remarquons que $\frac{1}{v}\frac{\mathrm{d}v_p}{\mathrm{d}T}$ est la quantité dont augmente un volume de 1^{cm^3} par suite d'une élévation de température de 1°. Le terme $\frac{2}{3}\frac{1}{v}\frac{\mathrm{d}v_p}{\mathrm{d}T}$ correspond à l'augmentation en surface de 1^{cm^2} de surface libre. Ce terme, multiplié par γ, représente un travail de dilatation de la surface libre. Ce terme-ci, multiplié par T, donne le travail de dilatation total à partir du zéro absolu. La quantité de chaleur Q est la quantité de chaleur à fournir à 1^{cm^2} de surface libre, quand on constitue ce centimètre carré avec des molécules immobiles et isolées. Si, au lieu de constituer ainsi 1^{cm^2} de surface libre, on prend des molécules du liquide pour les porter sur la surface libre, il n'y aura pas lieu de tenir compte du terme de dilatation, le travail de dilatation étant déjà fourni à ces molécules.

Une transformation isotherme amenant une molécule de l'intérieur du liquide sur la surface libre demandera, si $\frac{\mathrm{d}v_p}{\mathrm{d}T}$ est nul,

$$\boxed{Q_{\text{cm}^2} = -T\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T}.} \qquad (8)$$

Si l'on veut tenir compte de la présence de la phase gazeuse au-dessus de la surface libre, il faudra écrire, en raisonnant comme pour l'énergie libre,

$$\boxed{Q_{\text{cm}^2} = 2\beta N^{\frac{2}{3}} T^2 \left[\frac{1}{\left(v_1^{\frac{1}{3}} - l\right)^2} - \frac{1}{\left(v_g^{\frac{1}{3}} - l\right)^2} \right].} \qquad (9)$$

Au point critique, la quantité de chaleur à fournir est nulle, ce qui est bien évident.

On pourra souvent négliger la présence des molécules de la phase gazeuse au-dessus de la surface libre.

II. — Influence de la pression sur la tension superficielle.

Tous les corps précédemment examinés ont une tension superficielle mesurée sous la pression atmosphérique, c'est-à-dire une pression très faible, dont nous pouvons négliger l'influence.

Il n'en est plus de même si nous examinons la tension superficielle d'un gaz liquéfié. La pression intervient dans l'expression de la tension superficielle et cela est dû à ce qu'il y a une variation de densité quand on passe de l'intérieur du liquide sur la surface libre. Cette variation de densité dont l'importance n'était pas prévisible, s'est avérée par l'étude et la détermination de la constante l : au lieu de trouver, en effet, $\frac{N^{\frac{2}{3}}}{v^{\frac{2}{3}}}$ mol : cm² de surface libre, nous en avons trouvé

$$\frac{N^{\frac{2}{3}}}{\left(v^{\frac{1}{3}}-l\right)^2}.$$

Considérant le passage d'une molécule de l'intérieur du liquide sur la surface libre, la pression demeurant constante au cours de ce passage, la variation d'énergie libre d'Helmoltz se trouve être augmentée d'une quantité égale à $p\,\Delta v$, Δv étant la variation de volume occupée par une molécule.

Par suite,

$$A = U_0 + aT - \alpha T \mathrm{L} T - \beta T^2 + p\,\Delta v$$

et

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T} = a - \alpha \mathrm{L} T - \alpha - 2\beta T \ldots + \frac{p\,\mathrm{d}\Delta v}{\mathrm{d}T} + \Delta v \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}.$$

Cette dernière expression est encore égale à la variation d'entropie. La variation d'entropie étant supposée nulle, comme précédemment, au zéro absolu, nous aurons $\alpha = 0$, $a = 0$ et, par suite,

$$A = U_0 - \beta T^2 + p\,\Delta v.$$

Cette expression sera encore égale à

$$\gamma \frac{\left(v^{\frac{1}{3}}-l\right)^2}{N^{\frac{2}{3}}},$$

et il vient

$$\boxed{\gamma = \frac{(U_0 - \beta T^2 + p\,\Delta v)N^{\frac{2}{3}}}{\left(v^{\frac{1}{3}}-l\right)^2}.}$$

Si la pression est faible ou nulle, nous retrouvons la formule fondamentale de la première partie de cette étude.

Il nous reste à exprimer Δv en fonction de l. Plusieurs expressions sont possibles, plus ou moins compliquées d'ailleurs, d'après les hypothèses que l'on peut faire sur la variation de volume occupé par une molécule. Puisque nous avons été amenés, dans notre étude antérieure, à retrancher une longueur l du terme $v^{\frac{1}{3}}$, et non pas à retrancher une surface s du terme $v^{\frac{2}{3}}$ ou un volume b du terme v, il paraît logique de considérer le volume moyen occupé par une molécule sur la surface libre comme un parallélépipède rectangle de base $\frac{v^{\frac{2}{3}}}{N^{\frac{2}{3}}}$ et de hauteur $\frac{v^{\frac{1}{3}}-l}{N^{\frac{1}{3}}}$. Le volume de ce parallélépipède est

$$\frac{v^{\frac{2}{3}}\left(v^{\frac{1}{3}}-l\right)}{N}.$$

Une molécule de l'intérieur du liquide occupe un volume moyen $\frac{v}{N}$ et, par suite,

$$\Delta v = \frac{v^{\frac{2}{3}}\left(v^{\frac{1}{3}}-l\right)-v}{N} = \boxed{\Delta v = \frac{-l v^{\frac{2}{3}}}{N}.}$$

Cette expression de Δv, d'une extrême simplicité, donne des résultats satisfaisants. Nous donnons ci-dessous, pour l'anhydride carbonique, les résultats comparés des deux formules fondamentales, sans considération de la pression extérieure et avec considération de cette pression.

Température (T° k.)	Tension superficielle γ réel.	Volume du liquide (cm³/g).	Pression (kg/cm²).	Sans tenir compte de la pression extérieure		Compte tenu de la pression extérieure	
				γ calculé.	Erreur (%).	γ calculé.	Erreur (%).
248....	9,13	0,950	17,5	9,125	0	9,13	0
273....	4,49	1,088	35,4	4,376	− 2,64	4,43	−1,3
283....	2,73	1,17	45,7	2,73	0	2,73	0
288....	1,90	1,225	51,6	1,95	+ 2,63	1,926	+1,36
293....	1,16	1,3	58,1	1,255	+ 8,16	1,186	+2,8
298....	0,52	1,42	65,4	0,616	+18,4	0,494	−5
304....	0	2,16	75,3	0	0	0	0

Les erreurs sont maintenant de l'ordre des erreurs expérimentales. Dans le premier cas, nous avons trouvé $l = 0{,}542$, avec $U_0 N^{\frac{2}{3}} = 66{,}11$ et $\beta N^{\frac{2}{3}} = 0{,}715 \cdot 10^{-3}$. Dans le deuxième cas, $l = 0{,}445$ avec $U_0 N^{\frac{2}{3}} = 100$ et $\beta N^{\frac{2}{3}} = 1{,}089 \cdot 10^{-3}$.

III. — Application de la loi des états correspondants à l'étude des tensions superficielles.

1. L'application de la loi des états correspondants conduit à l'égalité fondamentale $\beta = \frac{U_0}{T_c^{\frac{2}{3}}}$ en posant que tous les corps doivent avoir aux mêmes températures réduites même valeur du terme $\frac{U}{U_c}$; U_c étant la variation d'énergie à la température critique.

2. Par ailleurs, Guggenheim a montré que $\frac{\gamma}{\frac{kT_c}{v_c^{\frac{2}{3}}}}$ est une fonction de la température réduite θ. Ce que nous écrirons

$$\frac{\gamma}{\frac{kT_c}{v_c^{\frac{2}{3}}}} = Af(\theta), \tag{1}$$

A étant une constante.

Rocard a montré que $\frac{\gamma}{fp_c}$ est une fonction de la température réduite θ; f étant le diamètre moléculaire,

$$\frac{\gamma}{fp_c} = Bf(\theta), \tag{2}$$

B étant une constante.

Il résulte de notre formule fondamentale que $\frac{\gamma}{\frac{U_0 N^{\frac{2}{3}}}{v_c^{\frac{2}{3}}}}$ est une fonction de la température réduite. C étant une constante, nous aurons

$$\frac{\gamma}{\frac{U_0 N^{\frac{2}{3}}}{v_c^{\frac{2}{3}}}} = Cf(\theta). \tag{3}$$

Du rapprochement des formules de Guggenheim et de Rocard, on déduit

$$f = \frac{A}{B}\cdot\frac{kT_c}{p_c v_c^{\frac{2}{3}}} = \frac{A}{B}\,\frac{kT_c}{p_c v_c}\cdot v_c^{\frac{1}{3}}, \tag{4}$$

c'est-à-dire

$$f = K.v_c^{\frac{1}{3}}.$$

Nous connaissions déjà ce résultat que l'on déduit de l'équation caractéristique de Van der Waals. Mais ici le raisonnement est beaucoup plus général et l'on peut énoncer la loi suivante :

Le diamètre d'encombrement d'une molécule est proportionnel à la racine cubique du volume critique.

Il est aisé de voir que les diamètres d'encombrement des molécules déduites du volume du liquide à basse température satisfont à cette loi et se distribuent selon une droite passant par l'origine sur un graphique de f en fonction de $v_c^{\frac{1}{3}}$. Les diamètres des molécules déduites de l'étude de la viscosité forment un groupement sur ce graphique axé sur cette droite. Il semble possible de baser une méthode de détermination des diamètres moléculaires sur la formule (4).

Il semble résulter du rapprochement de la formule (3) avec les formules de Rocard et de Guggenheim qu'il faille considérer, d'un groupe de molécules à un autre, un nombre de degrés de liberté différent ou une épaisseur de surface libre égale à une ou plusieurs couches monomoléculaires.

Notons encore qu'il avait semblé, à première vue, que U_0 est une somme de constantes atomiques, cette constante variant, en effet, assez régulièrement quand la molécule devient plus compliquée. Mais comme $U_0 N^{\frac{2}{3}} = \frac{A}{c}\cdot kT_c$, on constate que U_0 varie comme T_c, mais n'a pas une forme aggrégative.

Manuscrit reçu le 15 septembre 1946.

OSCILLATION D'UN JET LIQUIDE

Par Guy LITTAYE.

Laboratoire de Mécanique des Fluides de Paris.

Sommaire. — L'auteur étudie les phénomènes d'oscillation transversale que présentent les jets liquides dans certains intervalles de vitesse. Il ne semble pas qu'aucune explication satisfaisante ait encore été donnée de cette oscillation qui se produit avec un orifice soigneusement soustrait à toute vibration.

Lorsque la vitesse d'un jet liquide augmente, trois régimes de résolution en gouttes apparaissent successivement. A la résolution capillaire de la veine succède l'oscillation transversale du jet, laquelle fait place ensuite à la pulvérisation. Dans le régime oscillant, décrit en particulier par Haenlein (1), V. Ohnesorge (2), Lee et Spencer (3), le jet apparaît comme plissé sur une photographie instantanée; il effectue des oscillations transversales d'amplitude plus ou moins grande. La surface du jet reste bien lisse; l'oscillation, insensible au voisinage de l'orifice, augmente d'amplitude à mesure qu'elle progresse le long du jet. Cependant j'ai observé au cours de nombreuses expériences que

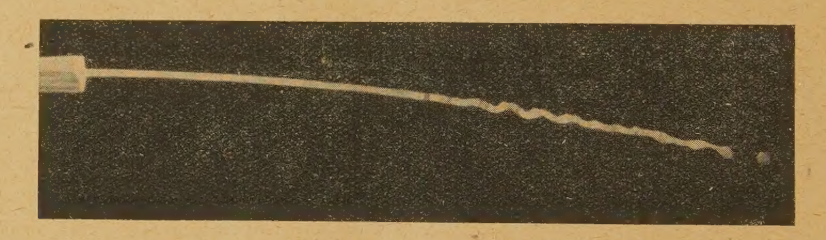


Fig. 1. — Jet oscillant issu d'un tube capillaire, diamètre de l'orifice 1,74 mm, vitesse du jet 2,4 m : sec.

l'oscillation s'amortit le plus souvent avant d'atteindre le point où le jet se résout en gouttes (*fig.* 1). Elle est ainsi sans influence sensible sur la dispersion des gouttes. De toutes façons l'oscillation transversale du jet favorise sa résolution; son apparition se traduit toujours par une diminution de la longueur L de la veine liquide. La longueur d'onde λ de l'oscillation varie dans d'assez larges limites d'un point à l'autre du jet; elle varie plus largement encore lorsqu'on modifie le diamètre d du jet, sa vitesse v, la nature du liquide. J'ai observé que le rapport $\lambda : d$ reste généralement compris entre 1 et π pour un liquide mobile tel que l'eau; je n'ai pu mettre en évidence aucune variation systématique de ce rapport avec la vitesse du jet.

On peut penser que l'aspect du jet que je viens de décrire est dû à une oscillation transversale de l'orifice. Les diverses particules liquides suivraient alors des trajectoires différentes selon le moment où elles auraient quitté l'orifice, ce qui donnerait au jet son aspect caractéristique. C'est le cas d'un jet issu d'une lance d'arrosage que l'on fait osciller. Moyennant certaines précautions, j'ai pu éviter la résolution prématurée du jet et obtenir par ce procédé une veine continue et lisse, de plusieurs décimètres de longueur, présentant cinq ou six ondes successives. L'orifice est percé en paroi mince dans un disque de platine soudé à l'extrémité d'un tube de verre court. Le liquide, l'eau en l'espèce, est amené au tube de verre par un tube de caoutchouc. Le tube de verre est fixé sur une lame d'acier qui effectue des oscillations forcées de fréquence $100\,s^{-1}$, dans un plan vertical. L'ombre du jet est projetée sur une feuille de papier photographique par une étincelle électrique ponctuelle, comme dans nos autres expériences. Le jet présente bien l'aspect

(1) *Forsch. auf dem Geb. des Ing. Wesens*, 1931, **2**, p. 139.
(2) *Die Kinotechnik*, 1930, **12**, p. 271.
(3) *National advisory committee for Aeronautic, Report* **454**.

que la théorie permet de prévoir (*fig.* 2); l'amplitude des oscillations, très régulières, croît à mesure qu'on s'éloigne de l'orifice le long de la veine liquide; le phénomène produit une dispersion notable des gouttes. La longueur d'onde est proportionnelle à la vitesse du liquide. J'ai pu observer exceptionnellement un aspect semblable du jet alors que le tube de verre était soigneusement soustrait à toute vibration. Il s'agissait d'un orifice circulaire, de diamètre 0,56 mm; l'oscillation du jet se produisait

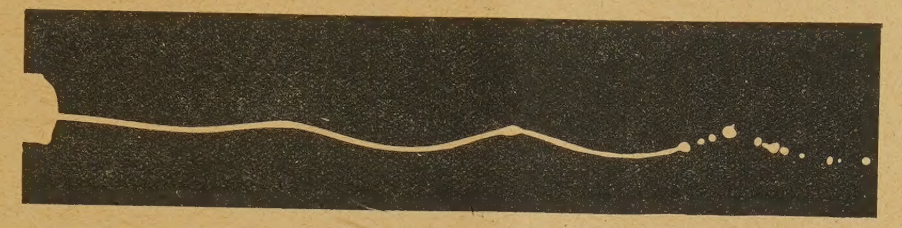


Fig. 2. — Jet issu d'un artifice qui effectue des oscillations transversales, diamètre de l'orifice 0,97 mm, vitesse du jet 4,1 m : sec.

dans un intervalle de vitesse s'étendant de 2,5 à 9 m : sec. La longueur d'onde était ici encore proportionnelle à la vitesse; il lui correspondait une fréquence voisine de 500 s^{-1}. Le phénomène avait pour cause la vibration auto-entretenue de la paroi amincie dans laquelle était percé l'orifice; celle-ci vibrait à la façon d'une anche sous l'action du courant liquide. Les caractères présentés par l'oscillation étudiée ci-dessus sont trop différents de ceux que présente l'oscillation transversale auto-amplifiée du jet pour que cette dernière puisse être attribuée à une vibration auto-entretenue de l'orifice.

Weber ([4]) a cherché à expliquer cette oscillation par l'action de l'air sur le jet. Il a montré que cette action doit amplifier une déformation accidentelle jusqu'à provoquer la rupture de la veine liquide, ceci étant vrai d'ailleurs que la déformation présente une symétrie de révolution (résolution capillaire) ou non (oscillation transversale). Mais dans ce dernier cas l'amplification ne se produit que pour des vitesses supérieures à une certaine limite dépendant du diamètre du jet et de la nature du liquide. Weber suppose que se produit alors la déformation entraînant la résolution la plus rapide du jet, à laquelle correspond la longeur minimum de la veine. J'ai représenté sur la figure 3 la variation de cette longueur L en fonction de la vitesse du jet d'après Weber. La courbe II représente le régime de la résolution capillaire, la courbe III celui de l'oscillation transversale. Ces courbes sont relatives à l'eau et à un ajutage de 0,44 mm de diamètre. J'ai étudié avec R. Siestrunck ([5]) la résolution d'un jet d'eau issu d'un tube capillaire de diamètre 0,44 mm. Les résultats obtenus ([6]) sont représentés par la courbe I. La branche OA′ est relative à la résolution capillaire du jet; les branches A′C′ et C′D′ correspondent à l'oscillation transversale ainsi que le montre l'examen de toutes nos photographies. Nous n'avons donc pas observé un

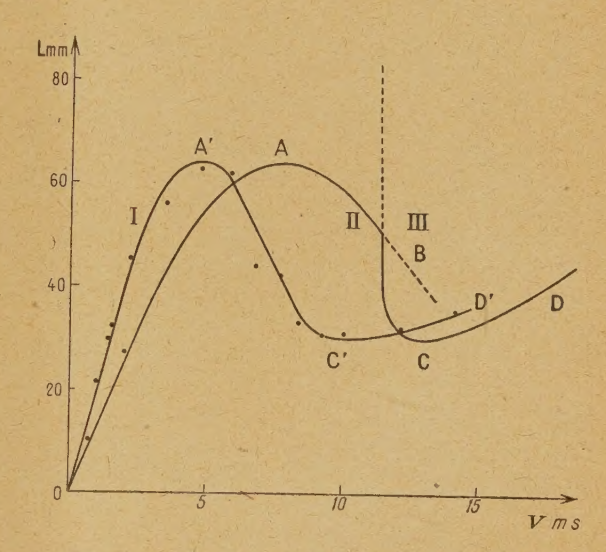


Fig. 3. — Variation de la longueur de résolution avec la vitesse du jet.

régime où la résolution capillaire du jet serait favorisée par l'action de l'air. On peut voir aussi que le régime oscillant s'établit pour une vitesse beaucoup plus faible que celle prévue par Weber. Enfin, ainsi que nous l'avons déjà noté, l'oscillation s'amortit souvent avant d'avoir entraîné la résolution du jet, ce qui est contraire à l'hypothèse fondamentale de Weber.

Faute d'expliquer le mécanisme de l'oscillation transversale, on peut chercher à préciser les conditions dans lesquelles elle se produit. A cet effet j'ai utilisé six ajutages constitués par des tubes capil-

([4]) *Zeits. f. Ang. Math. und Mech.*, 1931, **11**, p. 136.

([5]) Groupement français pour le développement des Recherches Aéronautiques. Note technique n° **36**, p. 50.

([6]) Nous avons adopté dans chaque cas pour longueur de la partie continue du jet la moyenne des valeurs obtenues sur quatre photographies instantanées.

laires horizontaux dont le diamètre allait de 0,29 à 1,74 mm. Ces ajutages étaient alimentés en eau sous une charge variable. L'oscillation transversale apparaissait pour une valeur du nombre de Reynolds qui croissait régulièrement avec le diamètre de l'orifice de 1400 à 3000. L'existence de l'oscillation transversale pour des valeurs du nombre de Reynolds largement inférieures à 2400 montre que la turbulence de l'écoulement dans le capillaire ne peut en être la cause. Lorsque la vitesse continue à croître, l'oscillation transversale diminue d'amplitude et finit par disparaître pour faire place à un aspect différent du jet. La surface de la veine liquide cesse d'être lisse et devient irrégulière, ce que met bien en évidence la photographie de sa silhouette. Ceci est dû à la turbulence de l'écoulement qui n'apparaissait, dans mes expériences, que pour des nombres de Reynolds de l'ordre de 5000. J'ai utilisé aussi cinq orifices percés en paroi mince dont le diamètre croissait de 0,19 à 2,03 mm. Aussi loin que je sois allé avec de tels orifices vers les grandes valeurs du nombre de Reynolds (au delà de 12 000 pour l'orifice de diamètre 2,03 mm) je n'ai pu observer l'oscillation transversale du jet. Cette différence entre les jets issus des deux sortes d'orifices précédents infirme, elle aussi, la théorie de Weber. Elle ne peut être attribuée d'autre part, ni à une éventuelle turbulence de l'écoulement (cette dernière ne se produisait pas avec les orifices en paroi mince), ni à la contraction de la veine liquide à la sortie de l'orifice en paroi mince (cette contraction se produit aussi avec un tube capillaire, bien que pour une autre raison). Il reste que la répartition des vitesses en amont de l'orifice n'est pas la même dans les deux cas. En particulier l'on sait que les vitesses se répartissent suivant une loi parabolique dans une section droite d'un tube capillaire de longueur suffisante.

Une autre différence peut être signalée entre deux jets issus l'un d'un orifice percé en paroi mince, l'autre d'un ajutage cylindrique; elle réside dans la résolution capillaire de la veine liquide. On sait que, dans ce régime, des lignes de striction, normales au jet, apparaissent à quelque distance de l'orifice. Les étranglements s'accusent à mesure que le jet progresse et finissent par déterminer la formation de gouttes grossièrement équidistantes. D'après Rayleigh ([7]), la distance entre deux lignes de striction doit être supérieure à πd pour que le jet se résolve en gouttes; l'instabilité de la veine liquide doit être maximum pour un intervalle de 4,4 d. J'ai décrit ailleurs ([8]) un procédé permettant de mettre en évidence les étranglements du jet sitôt que la striction s'amorce, alors que la variation du diamètre de la veine ne dépasse pas quelques microns. J'ai observé que les lignes de striction n'apparaissent qu'à une distance notable de l'orifice, lorsque celui-ci est percé en paroi mince; leur écartement l s'établit dès le début à des valeurs voisines de 4,4 d et toujours supérieures à πd. Les lignes de striction apparaissent dès l'orifice lorsque celui-ci est constitué par un tube capillaire. Leur écartement l est presque toujours compris entre d et πd. Ces lignes de striction se maintiennent sur une grande longueur du jet puis certaines d'entre elles se résorbent tandis que d'autres s'accusent; l'intervalle entre deux étranglements consécutifs passe ainsi d'une valeur inférieure à πd à une valeur voisine de 4,4 d.

Les valeurs obtenues avec un tube capillaire, à une faible distance de l'orifice, pour le rapport $l : d$ sont à rapprocher des valeurs obtenues plus haut pour le rapport $\lambda : d$ dans l'oscillation transversale. Ceci amène à penser que la même cause produit les deux phénomènes décrits ci-dessus; le passage de la répartition parabolique des vitesses dans une section droite du tube à la répartition uniforme dans une section droite du jet entraîne la striction forcée de la veine liquide aux faibles vitesses, l'oscillation transversale aux valeurs moyennes.

([7]) *Proc. Roy. Soc.*, London, 1879, **29**, p. 71.
([8]) *Comptes rendus*, 1940, **210**, p. 600.

Manuscrit reçu le 5 avril 1946.

Le Gérant : Maurice Blondin. 125079 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1946.